

Verbesserung und Charakterisierung eines
leistungskompensierten Reaktionskalorimeters
mit Differentialkühlung

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Karsten Horn
aus Hamburg

1. Referent: Prof. Dr. A. Löwe
2. Referent: Prof. Dr. A. Schumpe

eingereicht am: 17.05.1999

mündliche Prüfung (Disputation) am: 29.10.1999

Druckjahr: 1999

Für Sandra

Meiner Familie

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1996 bis Mai 1999 am Institut für Technische Chemie, Abteilung Reaktionstechnik, der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig angefertigt.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken, insbesondere

meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr. A. Löwe, für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Betreuung,

Herrn Univ.-Prof. Dr. A. Schumpe für die Übernahme des Korreferats,

allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, besonders Dipl.-Chem. Arne Ohrenberg und Dipl.-Chem Andre Lemke,

und den Mitarbeitern der Institutswerkstatt, insbesondere Rolf Harrendorf und Ulrich Hollmann für die Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlage.

Ich danke der Vereinigten Stiftung der Technischen Universität Braunschweig für die finanzielle Unterstützung durch das Hilpert-Stipendium.

Ferner gilt mein Dank den Mitarbeitern des Städtischen Klinikums Braunschweig, insbesondere Prof. Dr. U. Reilmann, Dr. F.-D. Loitz, Dr. A. Weinberg und Sylke Heine,

und den Mitarbeitern des Friederikenstifts Bad Münster, insbesondere Prof. Dr. M. Decker, Dr. Wunder und Jörg Wolters.

Zusammenfassung

Die in den letzten Jahren am häufigsten in der Fachliteratur vorgestellten Reaktionskalorimeter werden isotherm im Wärmefluß- oder Wärmebilanzmodus betrieben. Der Nachteil beider Betriebsweisen besteht in der langsamen Regelung der Reaktortemperatur über die Manteltemperatur, so daß bei einer kalorimetrischen Auswertung der Wärmeakkumulationsterm der Reaktionsmasse berücksichtigt werden muß. Zusätzlich muß im Wärmeflußmodus auch der Wärmedurchgangswert zur Auswertung bekannt sein. Somit muß die Wärmekapazität der Reaktionsmasse und eventuell der Wärmedurchgangswert in Vor- und Online-Kalibrierungen bestimmt werden.

In einem von SCHLEGEL 1997 vorgestellten Reaktionskalorimeter werden die Vorteile von Wärmeflußkalorimetern und Kalorimetern mit einer im Reaktionsraum installierten schnell ansprechenden Kompensationsheizung in einem leistungskompensierten Reaktionskalorimeter mit Differentialkühlung vereint. Dabei wird der Kühlmantel nicht wie sonst üblich als Differential-Kreislaufkühler betrieben, sondern im direkten Durchgang als Differentialkühler. Die Temperaturkonstanz im Reaktor und im Mantel konnte so weit gesteigert werden, daß bei der Auswertung keine durch Temperaturschwankungen bedingten Wärmeakkumulationsterme mehr berücksichtigt werden müssen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde das von SCHLEGEL vorgestellte Reaktionskalorimeter weiterentwickelt. Dabei wurde die Regeldynamik der Reaktortemperatur durch den Einsatz rechnergestützter digitaler Regelung weiter verbessert. Zudem wurde das Verweilzeitverhalten des Kühlmantels im Hinblick auf die postulierten Verweilzeitverhältnisse untersucht und optimiert, denn die Grundlage für die Wärmebilanzierung des Kühlmantels bildet die Annahme, daß das Verweilzeitverhalten dem eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels entspricht.

Weiterhin wurde eine Verbesserung der Bilanzierbarkeit der eingetragenen Wärme- und Masseströme bei Dosierung von Flüssigkeiten im Teilfließbetrieb unter Einsatz modernster Meßtechnik erreicht. Durch eine Simulationsrechnung wird ferner die in der Wand akkumulierte Wärmemenge bei einer kalorimetrischen Auswertung abgeschätzt, wenn

sich der reaktionsseitige Wärmeübergangswert α_r im Verlauf einer Reaktion stark ändert.

Das verbesserte, aus kommerziell erhältlichen Standardkomponenten konzipierte Reaktionskalorimeter zeigte in durchgeführten Kalibriermessungen seine Genauigkeit und Einsatzfähigkeit. Bei diesen Messungen kam eine genau bilanzierbare, im Reaktionsraum installierte Kalibrierheizung zum Einsatz, mit der zeitlich veränderliche Signale aufgegeben wurden. Zusätzlich wurde die elektrische Kalibrierung in Medien unterschiedlicher Viskosität durchgeführt. Dafür wurden wäßrige CMC-Lösungen als Modellflüssigkeiten mit scheinbaren Viskositäten von $3.5 \cdot 10^{-4}$ bis $6.1 \cdot 10^1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ verwendet.

Neben der elektrischen Kalibrierung wurde die Neutralisationsreaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge hinsichtlich ihrer Wärmeentwicklung untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen der Reaktionskalorimetrie.....	3
2.1	Reaktionstechnische Grundlagen: Stoff- und Enthalpiebilanz.....	3
2.2	Klassifizierung und Beschreibung bekannter Reaktionskalorimeter.	7
2.2.1	Adiabatische Reaktionskalorimeter.....	7
2.2.2	Isoperibole Reaktionskalorimeter.....	8
2.2.3	Isotherme Reaktionskalorimeter.....	9
2.2.4	Ein leistungskompensiertes Reaktionskalorimeter mit Differentialkühlung.....	19
2.3	Aufgabenstellung.....	24
3	Aufbau des Reaktionskalorimeters.....	26
3.1	Konzept.....	26
3.2	Aufbau der Versuchsanlage.....	28
3.2.1	Erfassung von Temperaturen und Masseflüssen.....	30
3.2.2	Der Reaktor mit Einbauten.....	32
3.2.3	Auslegung des Kühlmantels und des Kühlkreislaufts.....	35
3.3	Rechnergestützte Meßdatenerfassung und Regelung.....	37
4	Messungen.....	46
4.1	Optimierung der Regelparameter.....	46
4.1.1	Kompensationsheizung.....	46
4.1.2	Kühlkreislauf.....	51
4.2	Verweilzeitverhalten im Kühlmantel.....	53
4.3	Berücksichtigung des Akkumulationsterms für die Reaktorwand...	55

4.4	Elektrische Kalibrierung	60
4.4.1	Messungen mit Wasser als Reaktorbefüllung.....	60
4.4.2	Messungen mit Medien höherer Viskosität.....	69
4.4.3	Untersuchung des Wärmeübergangs mit der Wilson-Methode..	72
4.5	Enthalpiebestimmung einer Neutralisationsreaktion.....	76
5	Einsatzfähigkeit des Reaktionskalorimeters.....	82
6	Ausblick	85
7	Literaturverzeichnis.....	86
8	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	90
9	Anhang	94

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.	Schematische Darstellung der Wärmebilanz eines Rührkessels	5
Abb. 2.	Schematische Darstellung des isoperibolen Reaktionskalorimeters	9
Abb. 3.	Schematischer Aufbau eines Wärmeflußkalorimeters	10
Abb. 4.	Wärmebilanzkalorimeter nach [3]	14
Abb. 5.	Reaktionstemperatur T_r und Akkumulationsterm q_{accu} im Verlauf einer simulierten Reaktion (max. Abweichung in T_r von ± 0.5 K)	16
Abb. 6.	Reaktionstemperatur T_r und Akkumulationsterm q_{accu} im Verlauf einer simulierten Reaktion (max. Abweichung in T_r von ± 0.1 K)	17
Abb. 7.	MSR Technik des Reaktionskalorimeters nach [27]	20
Abb. 8.	Temperaturverlauf einer Neutralisationsreaktion [27]	22
Abb. 9.	Kompensationsleistung im Verlauf der Neutralisationsreaktion [27] ...	23
Abb. 10.	Wärmeentwicklung der Neutralisation [27]	23
Abb. 11.	Schematische Darstellung der beiden Regelkreise a und b in einem leistungskompensierten Wärmebilanzkalorimeter	26
Abb. 12.	MSR-Technik des Reaktionskalorimeters	29
Abb. 13.	Schematische Darstellung der Dosiervorrichtung	33
Abb. 14.	Aufbau des Mantelheizleiters	34
Abb. 15.	Verwendeter Reaktor	36
Abb. 16.	Schematische Darstellung der Daten- und Signalflüsse	39
Abb. 17.	Signalverfälschung durch Aliasing	40
Abb. 18.	Beispiel für eine Signalbearbeitung mit einem Butterworth-Filter	42
Abb. 19.	Leistungsspektrum des Originalsignals aus Abb. 18.	42
Abb. 20.	Auswertung aus [3]	43
Abb. 21.	Beeinflussung des Rauschens in der Basislinie von q_r durch Veränderung der Abtastfrequenz [21]	44
Abb. 22.	Streckensprungantwort	47
Abb. 23.	Streckensprungantwort mit 2%-CMC-Lösung als Reaktorbefüllung ...	49
Abb. 24.	T_j und $T_{j,0}$ bei einem Sprung in der Heizleistung q_{comp} um 5 Watt nach 300 s	51
Abb. 25.	Betrag der Sollwertabweichung in T_j bei einem Sprung in der Heizleistung q_{comp} um 5 Watt nach 300 s	52
Abb. 26.	Verweilzeitspektrum des Kühlmantels	53
Abb. 27.	Für die Simulationsrechnung angenommener zeitlicher Verlauf von α_r	56

Abb. 28.	Temperaturverläufe in der Reaktorwand bei einer Änderung von α_r von 2000 auf 100 W/m ² K innerhalb von 78 Minuten ($T_j = T_{j,0}$).....	57
Abb. 29.	In der Reaktorwand akkumulierte Wärmemenge $Q_{accu,w}$ bei einer Änderung von α_r von 2000 auf 100 W/m ² K innerhalb von 78 Minuten ($T_j = T_{j,0}$).....	57
Abb. 30.	Postulierte Richtung des Temperaturgradienten im Kühlmantel.....	58
Abb. 31.	Abweichung (in %) zwischen $Q_{accu,w}$ ($T_j = T_{j,0}$) und $Q_{accu,w}$ ($T_j \neq T_{j,0}$)	59
Abb. 32.	Temperaturverläufe bei Dosierung von 200 ml Wasser über einen Zeitraum von 16 Minuten. Start der Dosierung $t = 930$ s	60
Abb. 33.	Leistung der Kompensationsheizung q_{comp} , in den Mantel abgeführte Leistung q_j und durch Dosierung eingetragene Leistung q_{dos} im Verlauf des Dosierversuchs.....	61
Abb. 34.	Wärmeproduktionsrate q_r im Verlauf des Dosierversuchs	62
Abb. 35.	Filterung von T_j mit einem Butterworth-Tiefpassfilter	63
Abb. 36.	Wärmeproduktionsrate der Kalibrierheizung q_{cal} und gemessene Wärmeproduktionsrate q_r	64
Abb. 37.	Zeitlicher Verlauf von T_r über die gesamte Messung und detailliert zu Beginn des Sprunges in q_{cal}	65
Abb. 38.	Wärmedurchgangswert hF und Wärmeaustauschfläche F im Verlauf des Versuches.....	66
Abb. 39.	Wärmedurchgangskoeffizient h im Verlauf des Versuches.....	67
Abb. 40.	Wärmeproduktionsrate der Kalibrierheizung q_{cal} und gemessene Wärmeproduktionsrate q_r	69
Abb. 41.	Versuch mit 6%-CMC-Lösung als Reaktorbefüllung	71
Abb. 42.	Wilson-Plots für Wasser, 4 %ige CMC-Lösung und 6 %ige CMC-Lösung	73
Abb. 43.	Temperaturverlauf der Neutralisationsreaktion	76
Abb. 44.	Wärmeentwicklung der Neutralisationsreaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge	77
Abb. 45.	Dissoziation wäßriger Schwefelsäure-Lösungen	78
Abb. 46.	Änderung der Stoffmengen im Verlauf der Neutralisationsreaktion (Start der Reaktion bei $t = 0$ s).....	79
Abb. 47.	Berechnete und gemessene Wärmeproduktionsrate q_r	80
Abb. 48.	Wärmeentwicklung der Neutralisationsreaktion von Natronlauge mit Schwefelsäure	81

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.	Viskositäten und Reynoldszahlen der Modellflüssigkeiten unter Versuchsbedingungen	48
Tab. 2.	Totzeiten, primäre Zeitkonstanten und Übergangsbeiwerte der Regel- strecke Reaktorinnenraum mit Befüllung wässriger CMC-Lösungen	50
Tab. 3.	Berechnete und von Hand nachoptimierte Reglerparameter für den implementierten Abtastregler	50
Tab. 4.	Quantitative Ergebnisse der Verweilzeitmessungen	54
Tab. 5.	Kalibriermessungen mit Wasser als Reaktorbefüllung und zu dosierendem Medium	68
Tab. 6.	Ergebnisse der Messungen mit wässrigen CMC-Lösungen	70
Tab. 7.	Wärmedurchgangskoeffizienten der CMC-Lösungen bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen	73
Tab. 8.	Parameter der Wilson-Plots	74

1 Einleitung

Die Reaktionskalorimetrie ist eine Methode zur experimentellen Charakterisierung von chemischen Verfahren. Als Zielgröße wird die Wärmestromkurve eines chemischen Prozesses gewonnen, aus der Reaktionsparameter wie Reaktionsenthalpien und spezifische Wärmen abgeleitet werden können. Diese Parameter sind sicherheits- und produktionstechnisch relevant und werden für Auslegung und Optimierung chemischer Prozesse unter Aspekten der Wirtschaftlichkeit, Ökologie und Prozeßsicherheit benötigt.

Aufgrund der Dimensionierung (Reaktionsvolumen 0.2 ... 10 L) und der geometrischen Ähnlichkeit der Reaktionsgefäße mit technischen Reaktoren erlaubt die Reaktionskalorimetrie ein praxisnahes Arbeiten und gewährleistet die Übertragbarkeit der Daten vom Labormaßstab in den technischen Maßstab. Hierin unterscheidet sie sich von den klassischen thermoanalytischen Mikromethoden wie der Differenz-Thermoanalyse (DTA) und der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC), die wegen ihres geringeren Probenvolumens keine Durchmischung der Reaktionsmasse durch Rühren und keine Dosierung im Verlauf einer Messung ermöglichen.

Typische Reaktionskalorimeter bestehen aus einem doppelwandigen Rührkesselreaktor mit Rühr- und Dosiervorrichtungen, durch dessen Mantel ein Wärmeträgermedium zirkuliert. Die Temperatur des Wärmeträgermediums wird mittels einer Temperiereinheit (Thermostat) den Erfordernissen entsprechend geregelt. Für Batch-Reaktionen genügt im einfachsten Fall die Messung der Temperaturen im Reaktionsraum und im Mantel, um die Energiebilanzen auswerten zu können.

Am weitesten verbreitet sind isotherm arbeitende Reaktionskalorimeter, in denen die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant gehalten wird. Ihr Vorteil besteht in der Anwendung klassischer kinetischer Verfahren, da Stoff- und Wärmebilanz unter idealen Bedingungen entkoppelt sind und somit getrennt erfaßt werden können. Als primäre Zielgröße einer Reaktion wird die Wärmeproduktionsrate erhalten, die im einfachsten Fall direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist [1,2]. Durch Integration der Wärmeproduktionsrate wird die Reaktionswärme ermittelt, aus der die

Reaktionsenthalpie bestimmt werden kann, soweit keine anderen parallel ablaufenden thermischen Vorgänge zu berücksichtigen sind.

Ebenfalls durch Integration wird der Umsatz bestimmt, aus dem die Stoffmengen der Reaktanden unter Berücksichtigung der Stoffbilanz berechnet werden können. So kann für die jeweilig ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten ein kinetischer Ansatz angepaßt werden. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß nur makrokinetische Informationen erhalten werden, denn das Ergebnis einer thermischen Messung ist immer als eine Summe aus verschiedenen Vorgängen zu betrachten.

Ein wichtiges Konstruktionsmerkmal isothermer Reaktionskalorimeter ist die Temperaturregelung der Reaktionsmasse. Sie muß eine schnelle Antwort auf exo- und endotherme Prozesse ermöglichen, um isotherme Betriebszustände zu gewährleisten. Abweichungen vom stationären isothermen Zustand können schwer abzuschätzende Fehler in der thermischen und kinetischen Auswertung bewirken.

2 Grundlagen der Reaktionskalorimetrie

2.1 Reaktionstechnische Grundlagen: Stoff- und Enthalpiebilanz

Zur Auswertung einer kalorimetrischen Messung wird eine Bilanzierung der Masse- und Energieflüsse vorgenommen. Diese Bilanzen bilden die Grundlage für eine reaktionstechnische Modellierung und Computersimulation. Es werden hierbei idealisierte Reaktortypen betrachtet, denn in der Regel können Laborreaktoren, die zur Ermittlung kinetischer Daten verwendet werden, als genügend ideal betrachtet werden.

Als Reaktor eines Reaktionskalorimeters wird ein doppelwandiger Rührkesselreaktor mit Rühr- und Dosierungsvorrichtungen verwendet. Bei einer Modellierung kann von einem idealen Rührkesselreaktor ausgegangen werden. Hierbei gelten Konzentration und Temperatur als ortsunabhängig, somit kann das Reaktionsvolumen V_r als Bilanzvolumen gewählt werden. Der Rührkesselreaktor eines Reaktionskalorimeters kann im Satz- oder Teilfließbetrieb betrieben werden. Ein Fließbetrieb ist in der Literatur bisher nicht bekannt.

Die Stoffbilanz für einen idealen Rührkessel im Satzbetrieb ergibt sich als zeitliche Änderung der Stoffmenge im Bilanzraum

$$\frac{dn_i}{dt} = V_r R_i \quad (1)$$

mit der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i , die alle im System ablaufenden Reaktionen j umfaßt, an denen die Komponenten i beteiligt sind.

$$R_i = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (2)$$

Für den Teilfließbetrieb muß in der Stoffbilanz zusätzlich die Stoffzufuhr bzw. -abfuhr der Komponenten berücksichtigt werden, die im Verlauf der Umsetzung zudosiert oder ausgetragen werden.

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_i^o + V_r R_i \quad (3)$$

Sollen aus kalorimetrischen Messungen auch kinetische Daten gewonnen werden, so ist darauf zu achten, daß nur eine einzelne Reaktion vorliegt oder eine Reaktion, die im Vergleich zu den übrigen Reaktionen das Reaktionsgeschehen maßgeblich bestimmt. Eine Zuordnung der gemessenen Wärmeproduktionsrate q_r (Gl. 6) zu mehreren gleichzeitig stattfindenden Reaktionen ist ohne zusätzliche aufwendige online-Analytik nicht möglich.

Neben der Stoffbilanz erfolgt im Rahmen der kalorimetrischen Auswertung eine Wärmebilanz. Diese Bilanz ist das Ergebnis der Enthalpiabilanz der im Rührkessel eines Reaktionskalorimeters ablaufenden Prozesse:

$$q_{\text{accu}} = q_r + q_{\text{dos}} + q_c - q_{\text{fr}} + q_{\text{sec}} \quad (4)$$

Diese Prozesse werden in Abb. 1. dargestellt und setzen sich wie folgt zusammen:

Die bei Temperaturänderungen auftretende Erwärmung bzw. Abkühlung der Reaktionsmasse wird durch den Akkumulationsterm q_{accu} erfaßt.

$$q_{\text{accu}} = (m \cdot c_p)_r \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (5)$$

Die Wärmeproduktionsrate q_r ist die primäre Zielgröße einer kalorimetrischen Messung. Sie ist durch das Reaktionsvolumen V_r , die Reaktionsgeschwindigkeit r und die Enthalpie des Prozesses ΔH_r gegeben.

$$q_r = V_r \cdot r \cdot (-\Delta_r H) \quad (6)$$

Die gemessene Wärmeproduktionsrate q_r ist allerdings nur dann proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit r , wenn keine weiteren thermischen Effekte (z.B. Mischungswärmen) berücksichtigt werden müssen.

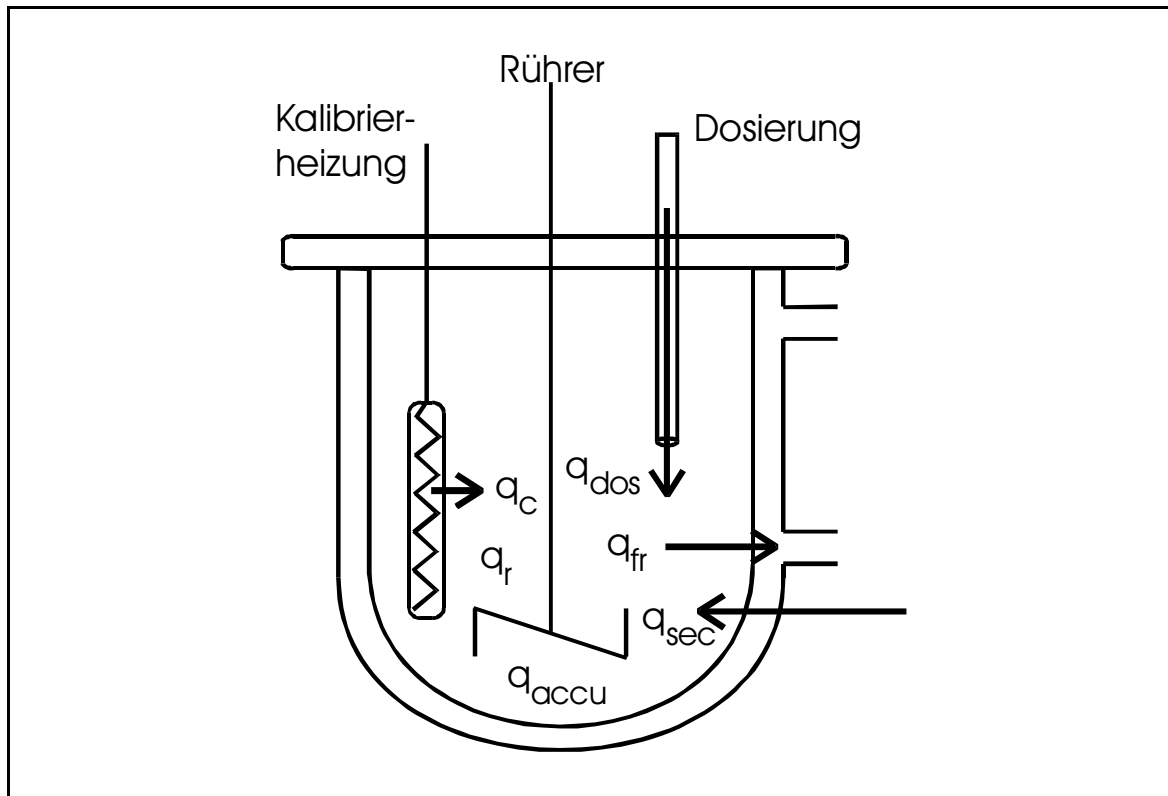


Abb. 1. Schematische Darstellung der Wärmebilanz eines Rührkessels

Der durch Dosierung von Reaktanden mit der Temperatur T_{dos} verursachte Wärmefluß wird in q_{dos} berücksichtigt.

$$q_{dos} = (\dot{m} \cdot \bar{c}_p)_{dos} \cdot (T_{dos} - T_r) \quad (7)$$

Ist im Reaktionsraum eine Kompensations- oder Kalibrierheizung eingebaut, so ergibt sich unter Berücksichtigung des Akkumulationsterms für das Heizmaterial der Wärmefluß q_{comp} .

$$q_{comp} = U \cdot I - (m \cdot c_p)_{comp} \cdot \frac{dT_{comp}}{dt} \quad (8)$$

Aus dem Wärmeübergang von der Heizungsfläche zum Reaktor ergibt sich der bei einer Heizleistung $U \cdot I$ der Wärmestrom q_{comp} .

$$q_{comp} = \alpha_{comp} \cdot F_{comp} \cdot (T_{comp} - T_r) \quad (9)$$

Der Flußterm q_{fr} erfaßt den Wärmefluß vom Reaktor zur Reaktorwand

$$q_{fr} = \alpha_r \cdot F \cdot (T_r - T_{wr}) \quad (10)$$

mit T_{wr} : Temperatur Wandinnenseite, α_r : reaktionsseitiger Wärmeübergangskoeffizient, F : Wärmeaustauschfläche

Die Wärmebilanz der Reaktorwand im instationären Zustand wird durch die FOURIERSche Wärmeleitungsgleichung beschrieben. Die Randbedingungen finden sich in Kap. 4.3.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (11)$$

Der Term q_{sec} erfaßt sekundäre Wärmeeffekte wie Wärmeverluste an die Umgebung und durch den Rührer dissipierte Leistung.

Im stationären Zustand vereinfacht sich die in (Gl. 4) aufgestellte Wärmebilanz mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten h zu

$$0 = U \cdot I + q_r - h \cdot F \cdot (T_r^s - T_j^s) + q_{sec} \quad (12)$$

mit

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{\alpha_r} + \frac{\delta_w}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_j} \quad (13)$$

Der Kehrwert des Wärmedurchgangskoeffizienten h entspricht dem Wärmedurchgangswiderstand und berechnet sich aus der Summe der Einzelwiderstände.

2.2 Klassifizierung und Beschreibung bekannter Reaktionskalorimeter

Reaktionskalorimeter können unter anderem über ihre Betriebsart klassifiziert werden. In der Literatur werden adiabatisch, isoperibol und isotherm arbeitende Reaktionskalorimeter vorgestellt, die im nachfolgenden beschrieben werden.

2.2.1 Adiabatische Reaktionskalorimeter

Adiabatische Reaktionskalorimeter sind dadurch gekennzeichnet, daß im idealen Fall kein Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmasse und Umgebung stattfindet, also die gesamte freiwerdende Wärme in der Reaktionsmasse gespeichert wird. In der Praxis kann dieses über Anpassen der Manteltemperatur an die Reaktortemperatur oder einen angenähert unendlich großen Wärmedurchgangswiderstand zwischen Reaktor und Umgebung erreicht werden (Adiabatische Dewar-Kalorimetrie).

Für ein ideales adiabatisches Reaktionskalorimeter gilt eine vereinfachte Wärmebilanzgleichung:

$$q_r = \left(m \cdot c_p \right)_r \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (14)$$

Eine thermokinetische Auswertung einer in einem adiabatischen Reaktionskalorimeter durchgeführten Messung wird beispielsweise in [3] vorgestellt. Da in einem adiabatischen Reaktionskalorimeter keine isothermen Bedingungen vorliegen, sind die Stoffbilanz und die Wärmebilanz über die Reaktionsgeschwindigkeit gekoppelt. Die Auswertung nach [3] bedarf eines geeigneten kinetischen Modells und genau ermittelten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten.

Wegen ihres geringen apparativen Aufwandes ist die adiabatische Dewar-Kalorimetrie [4, 5] eine im Labormaßstab häufig angewandte Methode. Als Reaktionsgefäß dient ein Dewar-Gefäß aus Glas oder Edelstahl, ausgestattet mit einem Rührer, einem Temperatursensor und einer Kalibrierheizung. Die unter realen Bedingungen auftretende Verlustwärme q_{sec} wird mit der Kalibrierheizung bestimmt und in der erweiterten Wärmebilanz (Gl. 15) berücksichtigt.

$$q_r = \left(m \cdot c_p\right)_r \cdot \frac{dT_r}{dt} + q_{\text{sec}} \quad (15)$$

2.2.2 Isoperibole Reaktionskalorimeter

Bei isoperibolen Reaktionskalorimetern wird die Mantel- (oder Umgebungstemperatur) konstant gehalten. Die freiwerdende Reaktionswärme wird sowohl in der Reaktionsmasse gespeichert als auch über den Mantel abgeführt. Die vereinfachte Wärmebilanzierung lautet:

$$q_r = hF \cdot (T_r - T_j) + \left(m \cdot c_p\right)_r \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (16)$$

Ein von GRÖNLUND entwickeltes isoperiboles Reaktionskalorimeter [6, 7] besteht aus einem Reaktionsgefäß aus Metall, das durch eine Luftschicht vom Kühlmantel isoliert ist. Dadurch betragen die Temperaturschwankungen im stationären Betriebszustand nur ± 0.004 K. Allerdings ist der Wärmedurchgangsterm hF sehr klein, so daß bei schnellen und stark exothermen Reaktionen die Reaktionstemperatur um deutlich mehr als 2 K ansteigen kann. Ein Temperaturanstieg von maximal 1-2 K wird in [3] als "quasi-stationärer"-Zustand bezeichnet.

Die Konstruktionsanforderungen eines isoperibolen Reaktionskalorimeters widersprechen sich: Einerseits müssen Temperaturschwankungen in der Umgebung des Kalorimeters (Mantel) minimiert werden, andererseits ist der Wärmedurchgangsterm hF groß zu wählen, um den Temperaturanstieg im Verlauf der zu untersuchenden Reaktion möglichst klein zu halten.

STOCKHAUSEN zeigt in [3] einen Lösungsansatz zu diesem Problem: Das Reaktionsgefäß aus Metall mit einem Reaktionsvolumen von 0.8 Litern wird in einem mit 2 Litern Wärmeträgeröl gefüllten Ballastgefäß platziert, das von einem temperierten Doppelmantelgefäß umschlossen ist (vgl. Abb. 2.)

Zusätzlich zur Bilanzierung des Reaktionsgefäßes (Gl. 16) wird das Ballastgefäß bilanziert:

$$\left(mc_p\right)_B \frac{dT_B}{dt} = (hF)_B \cdot (T_M - T_B) + (hF)_R \cdot (T_r - T_B) \quad (17)$$

Nach Addition von Gl. 16 und 17, und unter Berücksichtigung der jeweils dissipierten Rührleistungen P_B und P_r , ergibt sich die Wärmeproduktionsrate der untersuchten Reaktion:

$$q_r = \left(m \cdot c_p\right)_r \cdot \frac{dT_r}{dt} + \left(mc_p\right)_B \frac{dT_B}{dt} + (hF)_B \cdot (T_B - T_M) - P_r - P_B \quad (18)$$

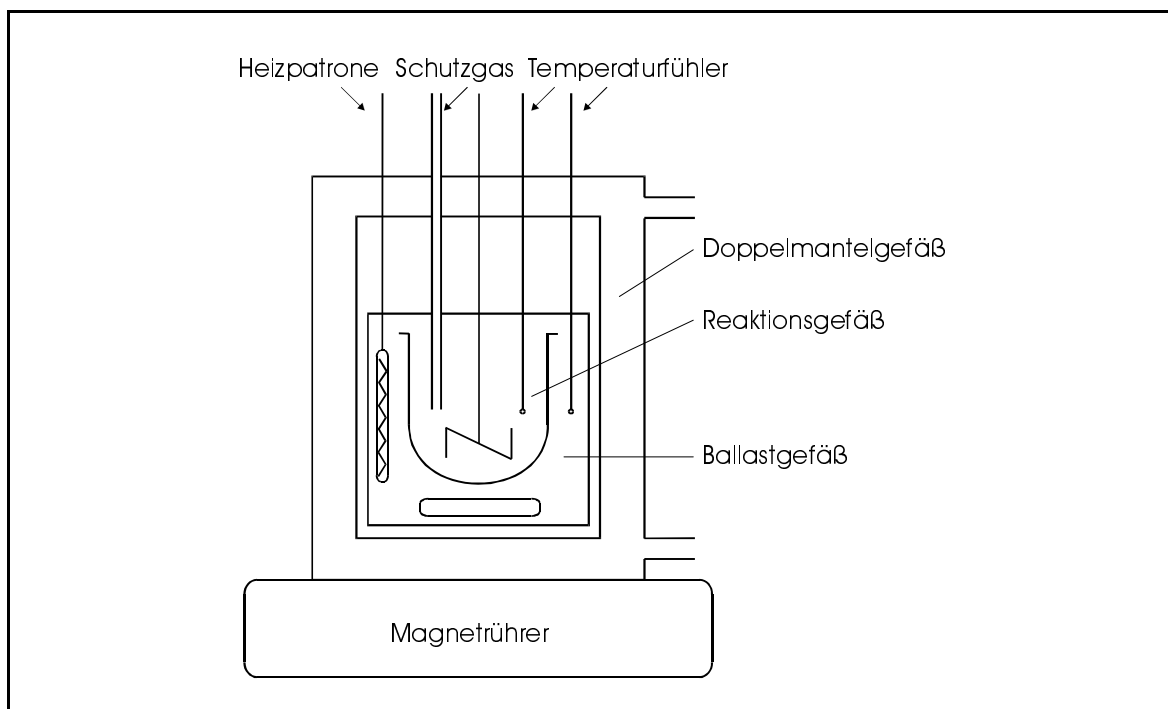


Abb. 2. Schematische Darstellung des isoperibolen Reaktionskalorimeters in [5]

2.2.3 Isotherme Reaktionskalorimeter

Im Vergleich zu den Betriebsweisen "adiabatisch" und "isoperibol" ist die isotherme Betriebsweise diejenige, die nach dem größten apparativen Aufwand hinsichtlich Meß- und Regelungstechnik verlangt. Sie ist jedoch die am weitesten verbreitete [2, 8]. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird konstant gehalten, was unter idealen Bedingungen eine Entkopplung von Stoff- und Wärmebilanz ermöglicht. Somit können die Versuchsergebnisse für Satz- und Teilfließbetrieb einfach ausgewertet und thermodynamische Daten unter praxisnahen Reaktionsbedingungen ermittelt werden.

Wie bereits in Kapitel 1. erwähnt, ist die Art der Regelung der Reaktortemperatur ein wichtiges Konstruktionsmerkmal isothermer Reaktionskalorimeter. In dem von REGENASS Ende der 70er Jahre vorgestellten "bench scale heat-flow calorimeter" [9] wird die Reaktortemperatur mittels einer veränderlichen Temperatur des durch den Kühlmantel zirkulierenden Kühlmediums konstant gehalten. Dieses entspricht einer sehr weit in industriellen Prozessen verwendeten Verfahrensweise, so daß eine gute Übertragbarkeit der Ergebnisse gewährleistet ist. Um allerdings eine schnelle Regelung der Reaktortemperatur zu gewährleisten, muß ein schneller Wechsel der Manteltemperatur möglich sein. Dieses wird durch eine Temperiereinheit realisiert, die aus je einem heißen und einem kalten Kühlmedienreservoir besteht. Je nach Bedarf wird temperiertes Öl in den Kühlkreislauf zudosiert (Abb. 3.).

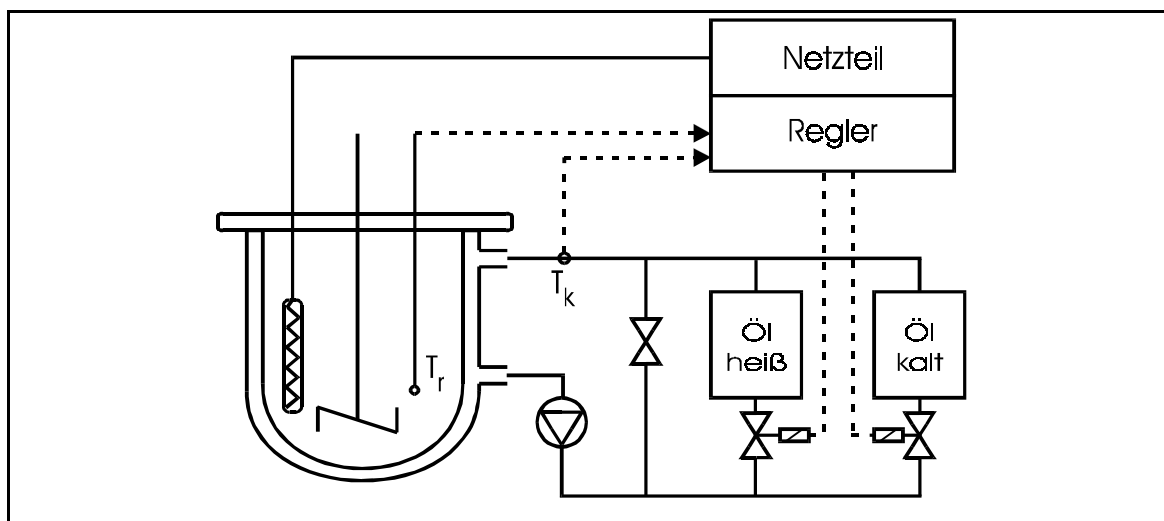


Abb. 3. Schematischer Aufbau eines Wärmeflußkalorimeters

Auf der Grundlage dieses Reaktionskalorimeters wurden weitere Wärme-
flußkalorimeter entwickelt. Hierzu gehören ein Polymerisationskalorimeter
[10], das RC1 der Firma Mettler-Toledo und ein daran angelehntes, an der
TU-Braunschweig entwickeltes Wärmeflußkalorimeter [11]. Für ein ideales
isothermes Reaktionskalorimeter nach dem Wärmeflußprinzip im

stationären Zustand lautet die Bilanzgleichung unter Vernachlässigung der dissipierten Rührleistung und des Verlustwärmestromes:

$$q_r = hF (T_r - T_j) \quad (19)$$

Der Wärmefluß zwischen Reaktor und Kühlmantel wird über Differenzbildung der Temperaturen des Kühlmantels T_j und des Reaktors T_r bei bekanntem Wärmedurchgangswert hF ermittelt. Der Wärmedurchgangswert hF wird in der Praxis aus Kalibriermessungen vor und nach der zu untersuchenden Reaktion ermittelt und für die Auswertung linear interpoliert. Dieses stellt einen Nachteil dar, denn zum einen sind die Kalibriermessungen zeitaufwendig, und zum anderen kann der wahre Verlauf der Änderung von hF nicht verfolgt werden.

Eine Online-Kalibrierung während des Reaktionsverlaufes behebt dieses Problem. Sie kann durch Aufprägung eines Sprunges oder von Schwingungen auf T_r erfolgen. Durch eine Signalanalyse können die nötigen Informationen über den Wärmedurchgangswert gewonnen werden. Die Aufprägung der Signale kann sowohl durch eine im Reaktor installierte Heizung [12] als auch durch den Kühlmantel [13] erfolgen. Im letzten Fall wird der Sollwert von T_r sinusförmig manipuliert. Durch die schwingungsbedingten Abweichungen von ± 0.3 K von einer mittleren Reaktortemperatur \bar{T}_r kann dann nur noch von "quasi-isothermen" Zuständen gesprochen werden.

Im realen Fall ist die Wärmebilanz aus (Gl. 19) noch um den Akkumulationsterm q_{accu} zu ergänzen, denn es ist bei allen Reaktionskalorimetern nach dem Wärmeflußprinzip konstruktionsbedingt nicht möglich, streng isotherme Reaktionsbedingungen einzuhalten. Dieses erklärt sich durch das Vorhandensein von mehreren signifikanten Speichergliedern und Zeitkonstanten für den Regelprozeß der Temperierung einer Reaktionsmasse mittels eines durch einen Doppelmantel zirkulierenden Wärmeträgermediums [14, 15].

Die Regelung einer solchen Regelstrecke "4. Ordnung plus Totzeit" (vgl. Anhang D) ist generell langsam und bewirkt dadurch signifikante Temperaturabweichungen in der Reaktortemperatur. Auch eine Verbesserung der Konstruktion unter Berücksichtigung eines möglichst hohen Wärmedurchgangswertes hF (Metall- statt Glasreaktor) und eines hohen

Masseflusses des Wärmeträgermediums \dot{m}_j bewirken keine großen Veränderungen in der Ausregelzeit. Zudem macht der Austausch eines Glasreaktors durch einen Metallreaktor zur Erhöhung des Wärmedurchgangswertes eine Beurteilung des Prozesses durch direkte Beobachtung unmöglich. Die visuelle Beobachtbarkeit ist jedoch häufig zur Beurteilung der Reaktionsführung beispielsweise von Polymerisationsreaktionen erwünscht.

Bisher vorgestellte Wärmeflußkalorimeter benötigen nach einer Störung des stationären Zustandes durch den Start einer zu untersuchenden Reaktion ca. 10 Minuten, bis ein neuer stationärer Zustand eingestellt ist. Dabei kommt es zu Abweichungen in T_r bis zu 1 K vom Sollwert, und es ergibt sich ein nicht zu vernachlässigender Akkumulationsterm q_{accu} (Gl. 5), der in der Wärmebilanz (Gl. 20) berücksichtigt werden muß.

$$q_r = hF(T_r - T_j) + (m \cdot c_p)_r \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (20)$$

Es ist damit zu rechnen, daß sich die Wärmekapazität der Reaktionsmasse inklusive aller Reaktoreinbauten $c_{p,r}$ im Verlauf einer Reaktion (z.B. einer Polymerisationsreaktion) ändern wird. Sie wird in Kalibriermessungen vor und nach der zu untersuchenden Reaktion ermittelt. Die zu einem Zeitpunkt t zu berücksichtigende Wärmekapazität $c_{p,r}(t)$ wird wie schon der Wärmedurchgangswert hF (vgl. S. 11) durch eine lineare Interpolation zwischen den Kalibriermessungen, die vor und nach der Reaktion durchgeführt werden, ermittelt. Der wahre Verlauf von $c_{p,r}(t)$ kann nur angenommen werden.

Somit beinhaltet die Wärmeflußkalorimetrie zum Teil gravierende Nachteile, wie beispielsweise die aufwendige Bestimmung von hF und $c_{p,r}$ und die relativ langsame Regelbarkeit des Systems. Die aus letzterem resultierenden nicht-stationären Zustände verursachen große Fehler sowohl in der kinetischen als auch in der thermischen Auswertung [2]. Die Berücksichtigung von q_{accu} erhöht zudem das Grundrauschen einer Messung. Ein weiteres Problem besteht darin, welche Manteltemperatur für die Auswertung angenommen wird, denn es wird oft nur die Temperatur am Mantelausgang T_j gemessen. Jedoch verlangt eine genauere Abschätzung der Temperaturverhältnisse im Kühlmantel auch die Messung der

Manteleingangstemperatur $T_{j,0}$. Da häufig eine hohe Strömungsgeschwindigkeit des Kühlmediums im Kühlmantel erzielt wird, um einen möglichst großen mantelseitigen Wärmeübergangskoeffizienten zu erreichen, ist ΔT_j (s. Gl. 21)

$$\Delta T_j = T_j - T_{j,0} \quad (21)$$

oft relativ klein, so daß ein Verwenden der Manteleingangs- oder ausgangstemperatur in (Gl. 20) keine signifikanten Fehler verursacht[2].

Der bereits angeführte Nachteil der schwierigen Ermittlung des Wärme flußterms (Gl. 19) kann durch ein weiterentwickeltes Verfahren, der Wärmebilanzkalorimetrie, behoben werden. Im Gegensatz zur Wärme flußkalorimetrie wird nun der Wärme fluß über eine Wärmebilanz des Kühlmantels ermittelt.

$$q_r = (\dot{m} \bar{c}_p)_j \cdot (T_j - T_{j,0}) \quad (22)$$

Dabei müssen für den Betrieb des Kühlkreislaufes zwei entgegengesetzte Anforderungen berücksichtigt werden: Die Strömungsgeschwindigkeit im Kühlmantel muß für einen guten Wärmeübergang hoch sein, gleichzeitig muß die Temperaturdifferenz ΔT_j (Gl. 21) noch hinreichend groß sein, was gewöhnlich durch eine niedrigere Strömungsgeschwindigkeit erreicht wird. Ausgehend von Wärmebilanz-Reaktionskalorimetern, die von SCHMIDT [16] und POERSCH-PANKE [17, 18, 19] vorgestellt wurden, sind in den letzten Jahren von STOCKHAUSEN [3] und LAHTI [20, 21] verbesserte Modelle entwickelt worden. Diesen Kalorimetern ist eine Auftrennung des Mantelkreislaufs in einen schnell umgewälzten inneren und einen langsam umgewälzten äußeren Kreislauf gemein. Dadurch sollen die o.a. gegenläufigen Anforderungen an den Kühlkreislauf berücksichtigt werden.

Abb. 4. zeigt das Wärmebilanzkalorimeter nach [3] als vereinfachtes Rohrleitungs- und Instrumente-Fließbild (RI-Fließbild) nach DIN 28004, Teil 3 [22]. Die Regelung der Reaktortemperatur TRC 01 erfolgt über die Manteltemperatur TR 05, die wiederum über die Temperatur des äußeren Kreislaufs TR 04 mittels der elektrischen Heizung c eingestellt wird. Die

Temperaturdifferenz TR 03 – TR 04 wird zur Wärmebilanzierung erfaßt. Aufgrund der langsamen äußeren Umwälzung ist sie genügend groß.

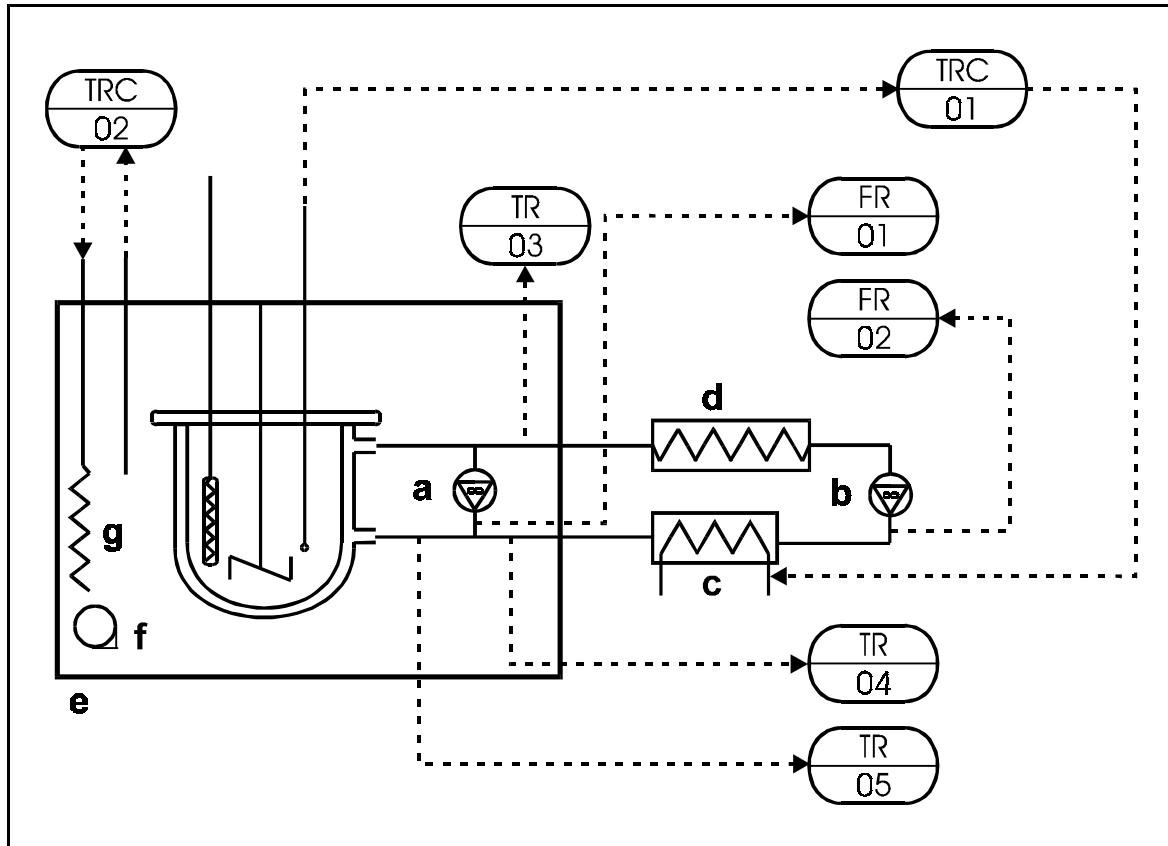


Abb. 4. Wärmebilanzkalorimeter nach [3] (vereinfachtes RI-Fließbild)
a Zahnradpumpe im inneren Mantelkreislauf, b Zahnradpumpe im äußeren Mantelkreislauf, c elektrische Heizung im äußeren Mantelkreislauf, d Doppelrohrwärmetauscher, e Luftbad, f Tangentialgebläse im Luftbad, g elektrische Heizung im Luftbad

Zur Berechnung von q_r ist zusätzlich zu den dissipierten Rührenergien und den Verlustwärmeströmen auch die im inneren Mantelkreislauf dissipierte Leistung der Umwälzpumpe q_p zu berücksichtigen.

$$q_r = (mc_p)_r \frac{dT_{01}}{dt} + (mc_p)_M \frac{dT_M}{dt} + (\dot{m}c_p)_L (T_{03} - T_{04}) + q_{\text{sec}} - q_p \quad (23)$$

Die dissipierte Leistung der Umwälzpumpe q_p kann bis zu 100 W betragen und liegt somit in der Größenordnung der zu messenden Wärmeproduktionsrate q_r [20]. Zusätzlich ist sie temperaturabhängig [17, 18, 19]. In der

weiterentwickelten Variante von STOCKHAUSEN ist der Leistungseintrag durch bauliche Veränderung so weit minimiert worden, daß er vernachlässigt werden kann. LAHTI [20] hingegen erfaßt das dynamische Verhalten der inneren Umwälzpumpe durch eine Simulationsrechnung, so daß der Leistungseintrag q_p quantitativ abgeschätzt werden kann.

Als Nachteil der Wärmebilanzkalorimetrie ist, wie schon bei der Wärmeflußkalorimetrie, die relativ langsame Regelung von T_r anzuführen. Die damit verbundenen instationären Zustände machen eine Berücksichtigung des Akkumulationsterms q_{accu} erforderlich. Auch wurden in den besprochenen Wärmebilanzkalorimetern Reaktoren aus Stahl verwendet, was eine Beurteilung des Prozesses durch visuelle Beobachtung wiederum unmöglich macht. Ein Glasreaktor würde das Problem der instationären Zustände dagegen durch eine deutliche Verringerung des Wärmedurchgangswertes hF nur noch verstärken.

Die angesprochenen Instationaritäten in T_r in den bisher vorgestellten isothermen Reaktionskalorimetern machen eine Unterscheidung der Isothermie notwendig. Es soll in dieser Arbeit zwischen einem "quasi-isothermen" und einem "streng-isothermen"-Verhalten unterschieden werden. Ein Reaktionskalorimeter wird dann als streng-isotherm bezeichnet, wenn die Temperaturschwankungen in T_r im gesamten Reaktionsverlauf keinen merklichen Einfluß auf den Akkumulationsterm q_{accu} haben. Dieses ist der Fall, wenn die Temperaturschwankungen klein in der Amplitude und von kurzer Dauer gegenüber der gesamten Versuchszeit sind.

Eine Abschätzung, wie groß die Amplituden der Temperaturschwankungen sein dürfen, liefert eine Simulationsrechnung. Es wurden ein Grundrauschen in T_r von ± 0.01 K und sinusförmige Instationaritäten in T_r zu Beginn und am Ende einer Reaktion mit einer Dauer von 600 s verwendet. Als Reaktionsmasse werden 500 g Wasser angenommen. Ein für Wärmefluß- und Wärmebilanzreaktionskalorimeter typischer Verlauf in T_r mit Temperaturschwankungen einer Amplitude von ± 0.5 K am Anfang und am Ende einer Reaktion führt zu deutlichen Abweichungen in q_{accu} (Abb. 5.). Eine Vernachlässigung des Akkumulationsterms in einer Wärmebilanz (Gl. 20, 23) würde zu einer falschen Berechnung von q_r führen. Somit können Reaktionskalorimeter, deren Regelung der Reaktortemperatur T_r über den

Kühlmantel erfolgt (Wärmefluß- und Wärmebilanzmodus), nur als quasi-isotherm bezeichnet werden.

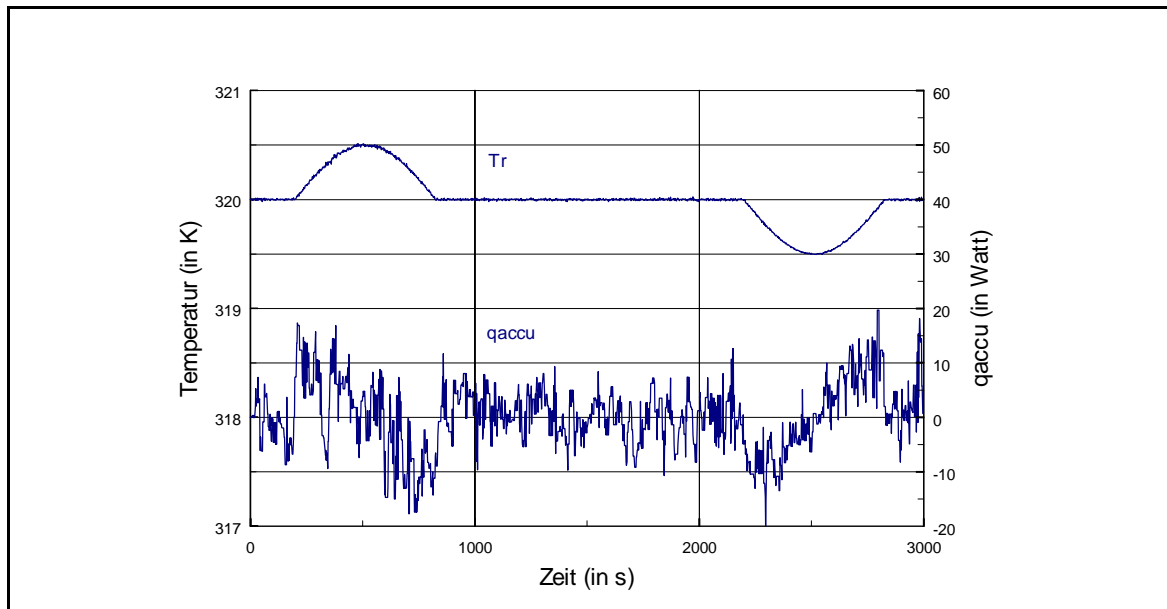


Abb. 5. Reaktionstemperatur T_r und Akkumulationsterm q_{accu} im Verlauf einer simulierten Reaktion (max. Abweichung in T_r von ± 0.5 K)

Ein weiterer Nachteil dieser Reaktionskalorimeter besteht darin, daß während einer kalorimetrischen Messung mit einer kurzen Versuchszeit von beispielsweise 8 Minuten aufgrund der o.a. langen Ausregelzeiten kein stationärer Zustand in T_r erreicht werden könnte. Somit wäre eine kalorimetrische Auswertung nahezu vollständig von einer genauen Abschätzung von q_{accu} abhängig und vermutlich fehlerbehaftet.

Erst eine Verringerung der Temperaturschwankungen in T_r auf ± 0.1 K lassen keine relevanten Abweichungen in q_{accu} mehr erkennen (Abb.6.). q_{accu} kann dann in einer Wärmebilanz ohne größeren Informationsverlust unberücksichtigt bleiben.

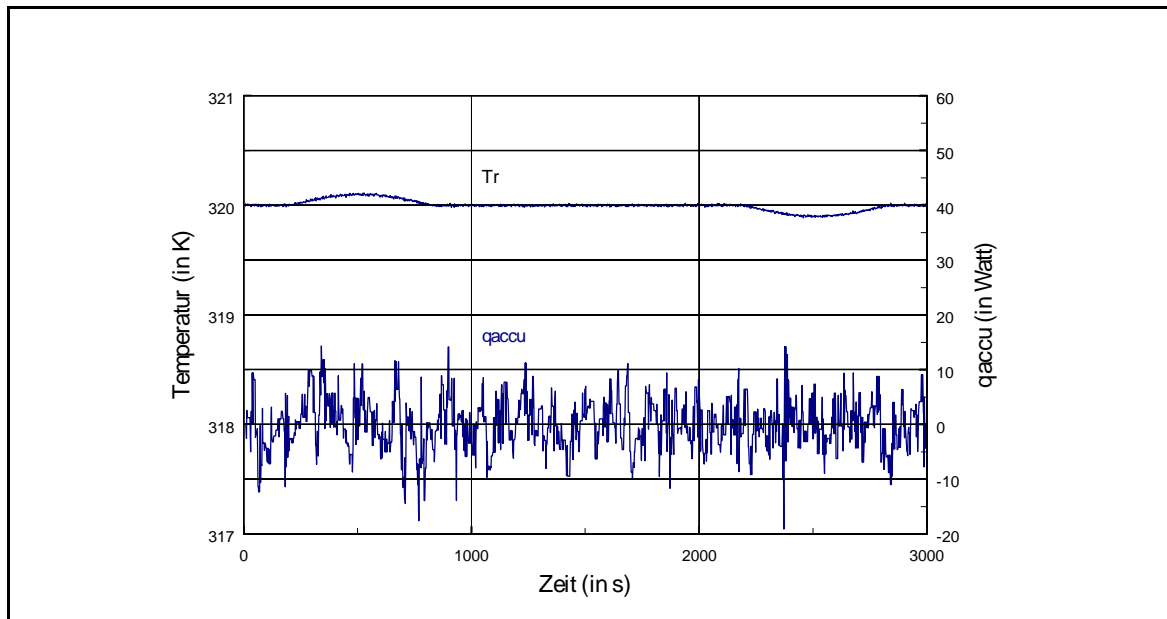


Abb. 6. Reaktionstemperatur T_r und Akkumulationsterm q_{accu} im Verlauf einer simulierten Reaktion (max. Abweichung in T_r von ± 0.1 K)

Derartig geringe Abweichungen in T_r sind nur mit einer sehr schnellen Regelung der Reaktortemperatur zu realisieren. Aus regelungstechnischer Sicht kommt eine Temperaturregelung durch eine im Reaktionsraum angebrachte, schnell ansprechende Kompensationsheizung in Frage. Zwar besteht eine solche Regelstrecke aus mehreren Speichergliedern, jedoch ist die Wärmekapazität der Reaktionsmasse inklusive aller Reaktoreinbauten das dominierende Speicherglied, so daß von einer Regelstrecke 1. Ordnung gesprochen werden kann. Messungen [23] bestätigen diese Annahme. Dieses wirkt sich positiv auf die Regelbarkeit aus, wie Messungen von HUGO und JACOBSEN [24] und MEIER-SCHNEIDERS und EIGENBERGER [25] gezeigt haben. Nicht nur die Amplitude einer Abweichung in T_r zu Beginn und am Ende einer Reaktion konnte gegenüber Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetern stark verringert werden, auch die Ausregelzeit nimmt ab. Eine kommerziell erhältliche Version eines Reaktionskalorimeters mit Kompensationsheizung wurde als Fermenter-Kalorimeter von MEIER-SCHNEIDERS und EIGENBERGER [25] zusammen mit der Fa. *Berghof* entwickelt (Berghof Fermentationskalorimeter, BFK) [26]. Eine weiterentwickelte Version wird von der Fa. *C3 Analystechnik* vertrieben.

In Reaktionskalorimetern mit Kompensationsheizung wird die Reaktionstemperatur T_r einige Grad über der Manteltemperatur konstant gehalten, damit ein ständiger Wärmefluß von der Reaktionsmasse in den Kühlmantel des Reaktors besteht. Ohne chemische Reaktion ist dazu eine Grundheizlast $q_{comp,0}$ nötig:

$$q_{comp,0} = hF(T_r - T_j) + q_{sec} \quad (24)$$

Mit

$$\Delta q_{comp} = q_{comp} - q_{comp,0} \quad (25)$$

ergibt sich unter Vernachlässigung von q_{accu} für die Wärmebilanz:

$$q_r = -\Delta q_{comp} \quad (26)$$

Ändert sich im Verlauf einer Reaktion der Wärmedurchgangsterm hF und damit bei konstantem T_r und T_j der konduktive Wärmestrom, so ändert sich nach (Gl. 24) die Grundheizlast $q_{comp,0}$. Somit muß $q_{comp,0}$ vor und nach der Reaktion gemessen und eine Basislinie über lineare Interpolation ermittelt werden. Dieses ist ein Nachteil, da der wirkliche Verlauf der Basislinie während der Reaktion nur abgeschätzt werden kann.

Die Vorteile von Reaktionskalorimetern mit Kompensationsheizung bestehen in einem streng-isothermen Temperaturverhalten in T_r und einer damit verbundenen Vernachlässigbarkeit des Akkumulationsterms q_{accu} . Dadurch kann schon ein sehr glatter Verlauf von q_r nach (Gl. 26) ohne Filterung der Meßwerte erhalten werden.

Für die Messungen von Reaktionswärmen mit einem leistungskompensierten Reaktionskalorimeter ist zu beachten, daß für die Untersuchung von exothermen Reaktionen gilt:

$$q_r \leq q_{comp,0} \quad (27)$$

Vor einer Messung sollte folglich abgeschätzt werden, ob die zu vermessende Reaktion endo- oder exotherm ist, und in welcher Größenordnung die zu erwartende Wärmeproduktionsrate q_r liegt.

2.2.4 Ein leistungskompensiertes Reaktionskalorimeter mit Differentialkühlung

Eine Vermeidung der bereits angesprochenen Schwierigkeiten in der Regelung und Bilanzierung von isothermen Reaktionskalorimetern ist SCHLEGEL [27] gelungen. In seinem leistungskompensierten Reaktionskalorimeter mit Differentialkühlung sind die Prinzipien von Wärmebilanzkalorimetern und Kalorimetern mit Kompensationsheizung verbessert und miteinander kombiniert worden.

Der Kühlmantel wird nicht wie in [3, 17, 18, 19, 20] als Differential-Kreislaufkühler betrieben, sondern im direkten Durchgang als wirklicher Differentialkühler. Durch geeignete MSR (Meß-, Steuer- und Regelungs-) Technik ist eine Wärmebilanzierung des Kühlmantels auch bei hohen Masseflüssen (~ 900 kg/h) möglich. Die Regeldynamik der Reaktor-temperatur wird durch den Einsatz einer schnell ansprechenden Kompensationsheizung verbessert.

Der Reaktor ist ein doppelwandiger Rührbehälter aus Glas mit einem maximalen Füllvolumen von 2000 cm^3 . Er ist mit einem Ankerrührer, PT100-Temperatursensoren in 4-Leiterschaltung und einer Kompensationsheizung versehen. Die Kompensationsheizung besteht aus einem mineralisolierten Widerstandsdraht, der auf ein dünnwandiges Glasrohr gewickelt ist und von einem programmierbaren Gleichspannungsnetzgerät versorgt wird. Über einen IEEE-Bus erfolgt eine Übermittlung der abgegebenen Kompensationsleistung an das Meßdatenerfassungsprogramm.

Der Kühlkreislauf wird von einem speziellen Temperierautomaten gespeist, der eine Kombination aus einem herkömmlichen Umwälzthermostaten mit einem Heizregister und einem Tieftemperaturthermostaten darstellt. Zusätzlich zur Umwälzpumpe im Temperierautomaten ist im Kühlkreislauf eine Drehschieberpumpe installiert, so daß hohe Masseströme von max. 0.5 kg/s im Kühlkreislauf zur Verbesserung des äußeren Wärmeübergangs erzielt werden können. Allerdings wird in Abhängigkeit des Kühlmediums der Massestrom so gewählt, daß die resultierende Temperaturdifferenz zwischen Kühlmantelein- und -ausgang von 0.05 bis 0.1 K genügend genau meßbar bleibt. Der Massefluß des Kühlmediums wird mit einem

Massedurchflußmesser nach dem Coriolis-Prinzip bestimmt. Dieser besitzt den Vorteil, den Massefluß als primäre Meßgröße zu liefern. Als Sensoren zur Messung der Kühlmanteleingangstemperatur $T_{j,0}$ und –ausgangstemperatur T_j werden wiederum PT100-Temperatursensoren verwendet.

Um den Kühlmantel adiabatisch zu isolieren, ist er von einem auf konstante Temperatur geregelten Luftbad umgeben.

Nähere Ausführungen zu der verwendeten MSR-Technik finden sich im Verlauf dieser Arbeit in Kap. 3.3. Der schematische Aufbau des Reaktionskalorimeters ist als RI-Fließbild in Abb. 7. dargestellt.

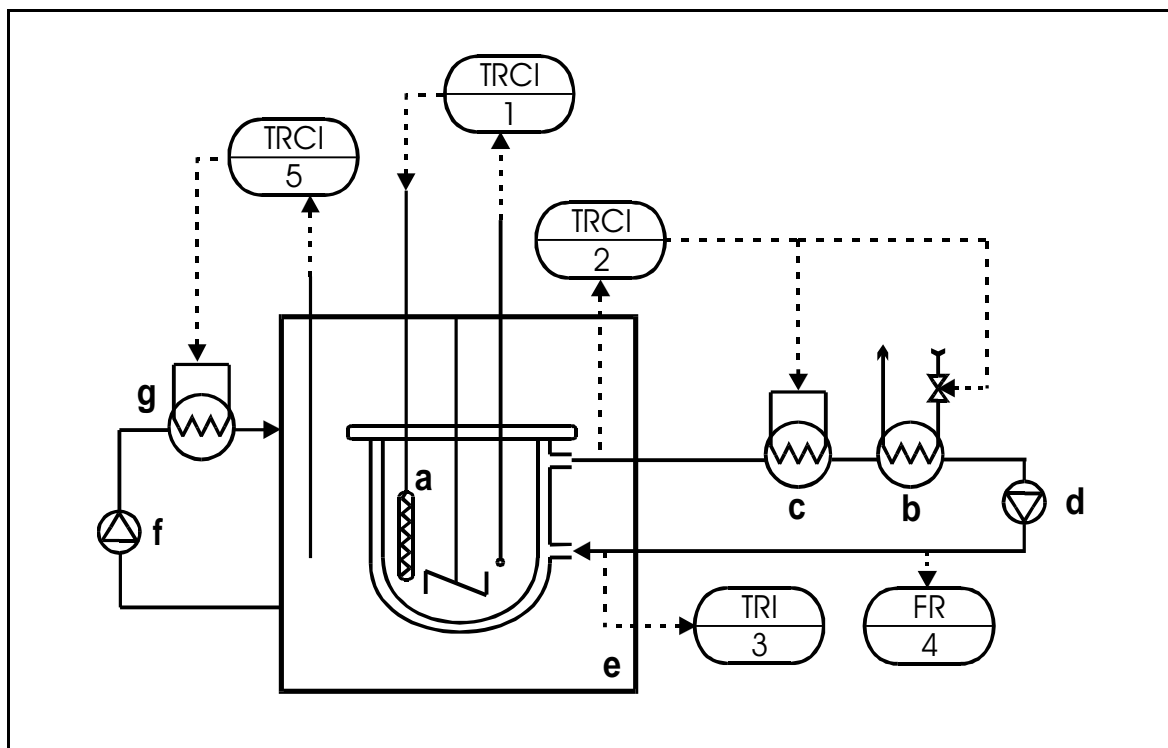


Abb. 7. MSR Technik des Reaktionskalorimeters nach [27] (RI-Fließbild)
a Kompensationsheizung, b Kühlturbine, c Heizung, d Pumpe,
e Luftbad, f Gebläse, g Heizung

Durch die Wärmebilanzierung am Kühlmantel ist eine kalorimetrische Auswertung möglich, die unabhängig von sich ändernden Wärmedurchgangsverhältnissen ist. Zusätzlich können ebenfalls die Wärmeakkumulationsterme durch eine schnelle Regelung von T_r bei der Bilanzierung vernachlässigt werden. Entsprechend vereinfacht sich die Wärmebilanz für den Reaktor:

$$q_r = q_j - q_{comp} - q_{sec} \quad (28)$$

mit

$$q_j = (\dot{m} \bar{c}_p)_j \cdot (T_j - T_{j,0}) \quad (29)$$

und

$$q_{comp} = (U \cdot I)_{comp} \quad (30)$$

Die Wärmebilanzierung am Kühlmantel (Gl. 29) setzt voraus, daß dieser bezüglich seines Verweilzeitverhaltens als kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel betrachtet werden kann. In diesem Fall kann die Kühlmantelausgangstemperatur T_j als die für den gesamten Kühlmantel geltende angenommen werden, so daß keine mittlere Manteltemperatur oder gar eine Temperaturverteilung im Mantel berücksichtigt werden muß. Am Beispiel einer kalorimetrischen Messung einer Neutralisationsreaktion von 1 n H_2SO_4 mit 1 n NaOH soll die Funktionsweise des Reaktionskalorimeters beschrieben werden:

Im Reaktor des Reaktionskalorimeters wird die Säure vorgelegt, und die auf Reaktionstemperatur temperierte Natronlauge wird mit einer Schlauchpumpe zudosiert. Abb. 8. zeigt die Temperaturverläufe von T_r , T_j und ΔT_j . Der Reaktionsbeginn bei $t = 15$ min und das Reaktionsende bei $t = 75$ min sind deutlich im Temperaturverlauf von T_r zu erkennen. Das Einsetzen und die Beendigung der Reaktion verursachen jeweils eine Temperaturabweichung in der Größenordnung von 0.1 K über eine Dauer von ca. 4 Minuten. Im übrigen Bereich der Messung bleibt T_r annähernd konstant und weicht nur um einige hundertstel Grad vom Sollwert ab.

Die Kühlmantelausgangstemperatur T_j wird durch die Regelung des Temperierautomaten konstant gehalten und schwankt um ± 0.05 K um den Sollwert. Durch die Füllstandsänderung aufgrund der Dosierung wird die Wärmeaustauschfläche F vergrößert, wodurch der Wärmefluß q_{flow} ansteigt und damit ΔT_j während der Dosierung zunimmt.

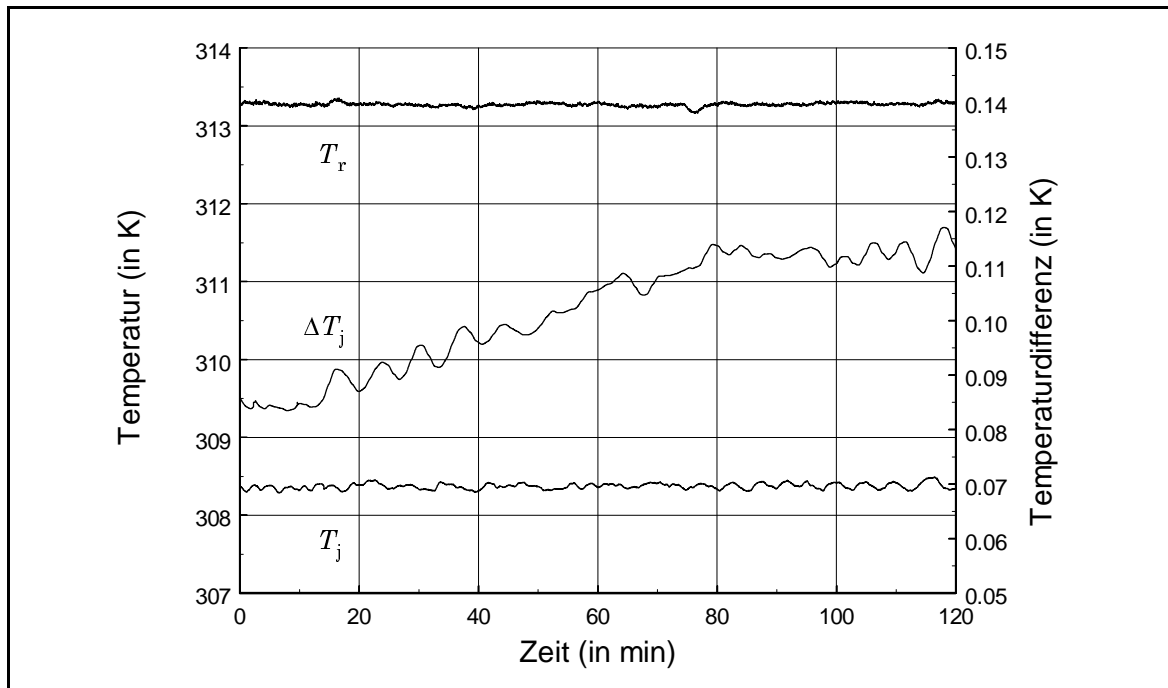


Abb. 8. Temperaturverlauf einer Neutralisationsreaktion [27]
 T_r Reaktortemperatur, T_j Kühlmedientemperatur,
 ΔT_j Temperaturdifferenz $T_j - T_{j,0}$

In Abb. 9. ist die Leistung der Kompensationsheizung q_{comp} dargestellt. Der Beginn und das Ende der Reaktion sind sehr gut durch einen schlagartigen Regeleingriff zu erkennen. Der in etwa lineare Anstieg im Verlauf der Reaktion ist wiederum durch die Füllstandsänderung im Reaktor bei gleichzeitig relativ konstant bleibender Wärmeproduktionsrate q_r (Abb. 10) zu erklären.

Unter Berücksichtigung aller Wärmeeffekte nach

$$q_r = q_j - q_{comp} - q_{dos} - q_{sec} \quad (31)$$

ergibt sich die Wärmeproduktionsrate q_r der Neutralisationsreaktion. Eine Integration von q_r liefert direkt die Reaktionsenthalpie der Neutralisationsreaktion mit einem Wert von 65 kJ pro Mol entstehendes Wasser, der nur geringfügig unter dem in der Literatur [28] angegeben Wert von 65.55 kJ/mol liegt.

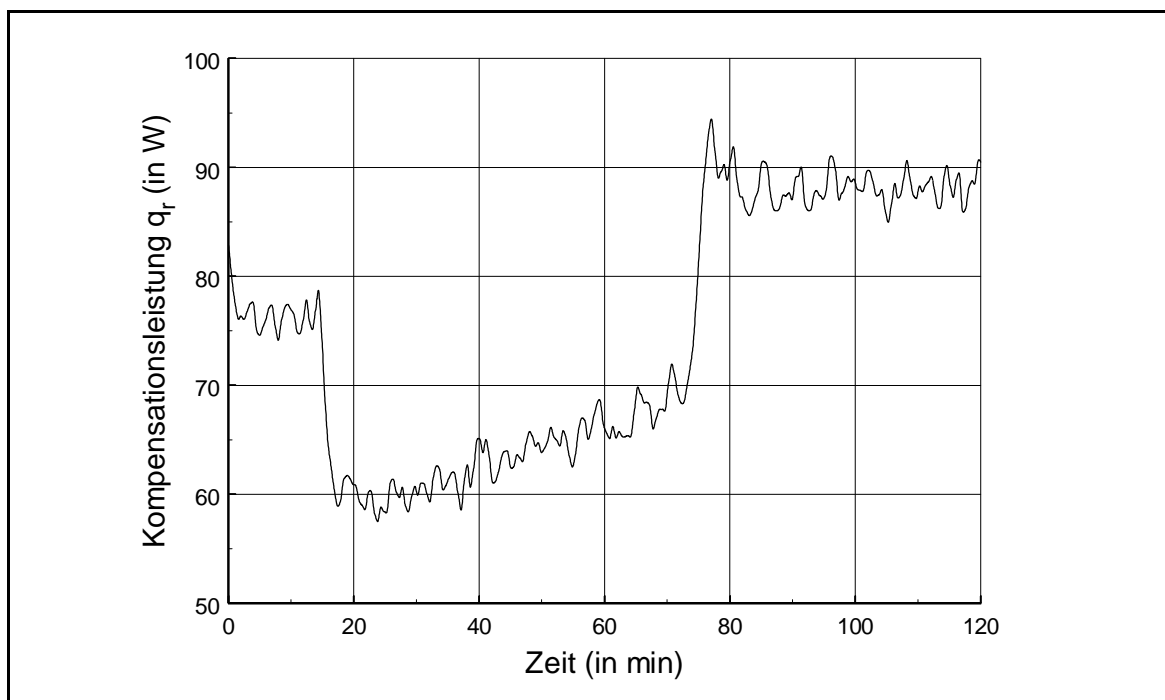


Abb. 9. Kompensationsleistung im Verlauf der Neutralisationsreaktion [27]

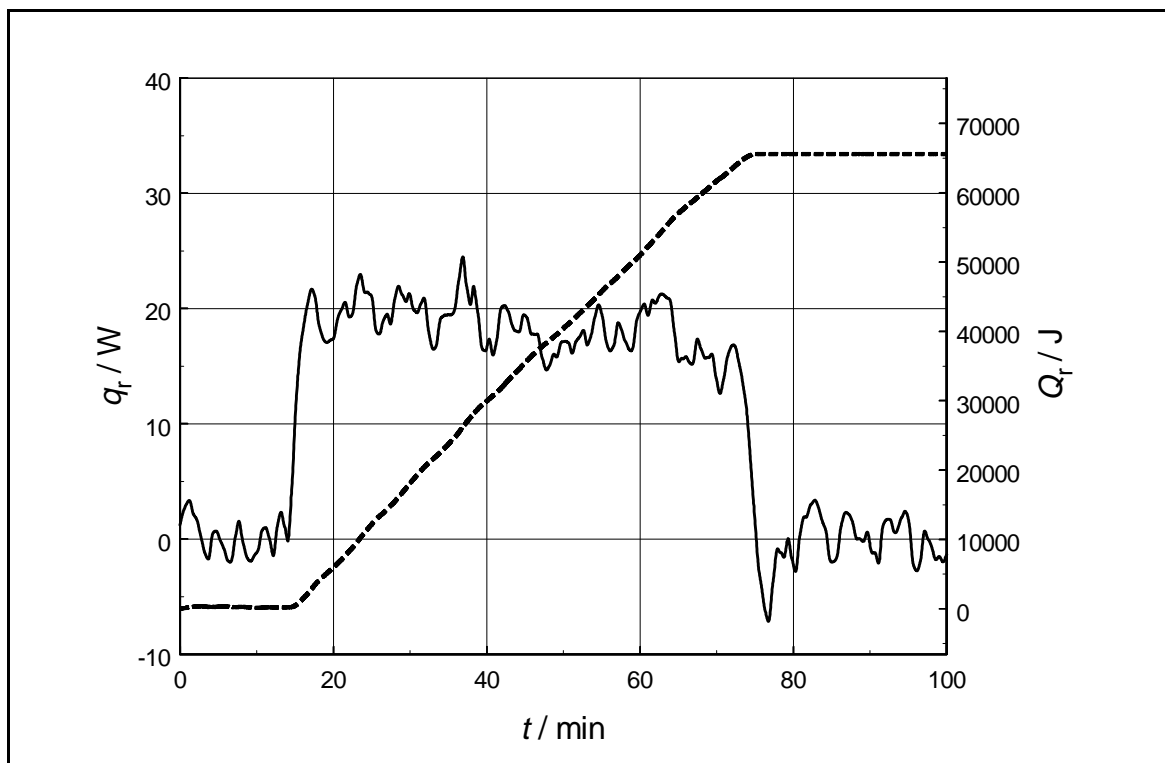


Abb. 10. Wärmeentwicklung der Neutralisation [27]
— Wärmeproduktionsrate q_r , ---- Wärmemenge

2.3 Aufgabenstellung

Das von SCHLEGEL in [27] vorgestellte Reaktionskalorimeter ist als Prototyp aus einem Wärmeflußkalorimeter [11] unter Verwendung von teilweise selbstkonzipierten Bauteilen entstanden und ist im Einsatz bereits erfolgreich getestet worden. So bestätigten die durchgeführten Messungen die Möglichkeit der Bilanzierbarkeit eines Kühlmantels im direkten Durchgang nach (Gl. 30). Durch die ebenfalls genau mögliche Bilanzierbarkeit der durch die Kompensationsheizung eingetragene Leistung ist eine Wärmebilanz nach (Gl. 28) zur Ermittlung von q_r möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollte ein zweites leistungskompensiertes Reaktionskalorimeter mit Differentialkühlung aus kommerziell erhältlichen Standardkomponenten konzipiert und in Betrieb genommen werden.

Dabei sollten folgende Eigenschaften des Reaktionskalorimeters weiter untersucht und verbessert werden:

- Verbesserung der Regeldynamik der Reaktortemperatur durch den Einsatz rechnergestützter digitaler Regelung;
- Untersuchung und Optimierung des Verweilzeitverhaltens des Kühlmantels im Hinblick auf die postulierten Verweilzeitverhältnisse (kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel);
- Verbesserung der Bilanzierung der eingetragenen Wärme- und Masseströme bei Dosierung von Flüssigkeiten im Teilfließbetrieb unter Einsatz modernster Meßtechnik;
- Verwendung eines Reaktors aus Glas, in dem Reaktionen mit einem Druck von bis zu 5 bar durchgeführt werden können.

Weiterhin sollte durch eine Simulationsrechnung die Frage beantwortet werden, ob bei sich ändernden Wärmeübergängen im Reaktionsmedium im Verlauf einer Reaktion (z.B. durch Änderungen der Viskosität) die instationäre Wärmebilanz einer gläsernen Reaktorwand in einer kalorimetrischen Auswertung berücksichtigt werden muß.

In bisherigen Veröffentlichungen [z.B. 3, 11, 20, 26, 27] sind zwar Messungen mit einer im Reaktionsraum installierten Kalibrierheizung beschrieben worden, allerdings wurden diese Messungen mit Wasser als Reaktorbefüllung durchgeführt und oft nur qualitativ ausgewertet. Dabei

wurden ausschließlich Rechteckfunktionen in der aufgegebenen Wärmemenge verwendet. Diese aufgeprägten Signale simulieren eine schnelle dosierungskontrollierte Reaktion und beanspruchen die Regelung der Reaktortemperatur nur am Anfang und am Ende des Signalsprunges stark. Realitätsnaher wären hingegen Signale mit zeitlich veränderter Heizleistung, wie beispielsweise Rampen- oder Exponentialfunktionen.

Ein weiteres Ziel dieser Dissertation war es deshalb, mittels einer zweiten exakt bilanzierbaren Heizung im Reaktionsraum zur Kalibrierung des Reaktionskalorimeters verschiedene, zeitlich veränderliche Heizsignale wie z.B. Rampenfunktionen aufzugeben. Dabei sollten außer Wasser als inertes Medium auch viskosere Flüssigkeiten verwendet werden, um Reaktionsbedingungen, die beispielsweise bei Polymerisationsreaktionen auftreten können, zu simulieren und zu untersuchen. Eine quantitative Auswertung der aufgegebenen und gemessenen Signale soll eine Aussage über die Genauigkeit des leistungskompensierten Reaktionskalorimeters mit Differentialkühlung unter realitätsnahen Reaktionsbedingungen ermöglichen.

3 Aufbau des Reaktionskalorimeters

3.1 Konzept

Das leistungskompensierte isotherme Reaktionskalorimeter besteht im Gegensatz zu herkömmlichen isothermen Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetern aus zwei Regelkreisen, da nicht nur T_r , sondern auch T_j konstant geregelt wird:

Die Temperatur im Reaktorinnenraum T_r wird über ein Gleichspannungsnetzgerät mittels einer (im Reaktionsraum installierten) Kompensationsheizung geregelt (Regelkreis a), die Kühlmedientemperatur T_j über einen Thermostaten (Regelkreis b). Beide Temperaturen werden konstant gehalten, wobei T_r einige Kelvin über T_j liegt, so daß ein ständiger Wärmestrom vom Reaktionsraum in den Kühlmantel besteht. In Abb. 11. sind beide Regelkreise schematisch dargestellt.

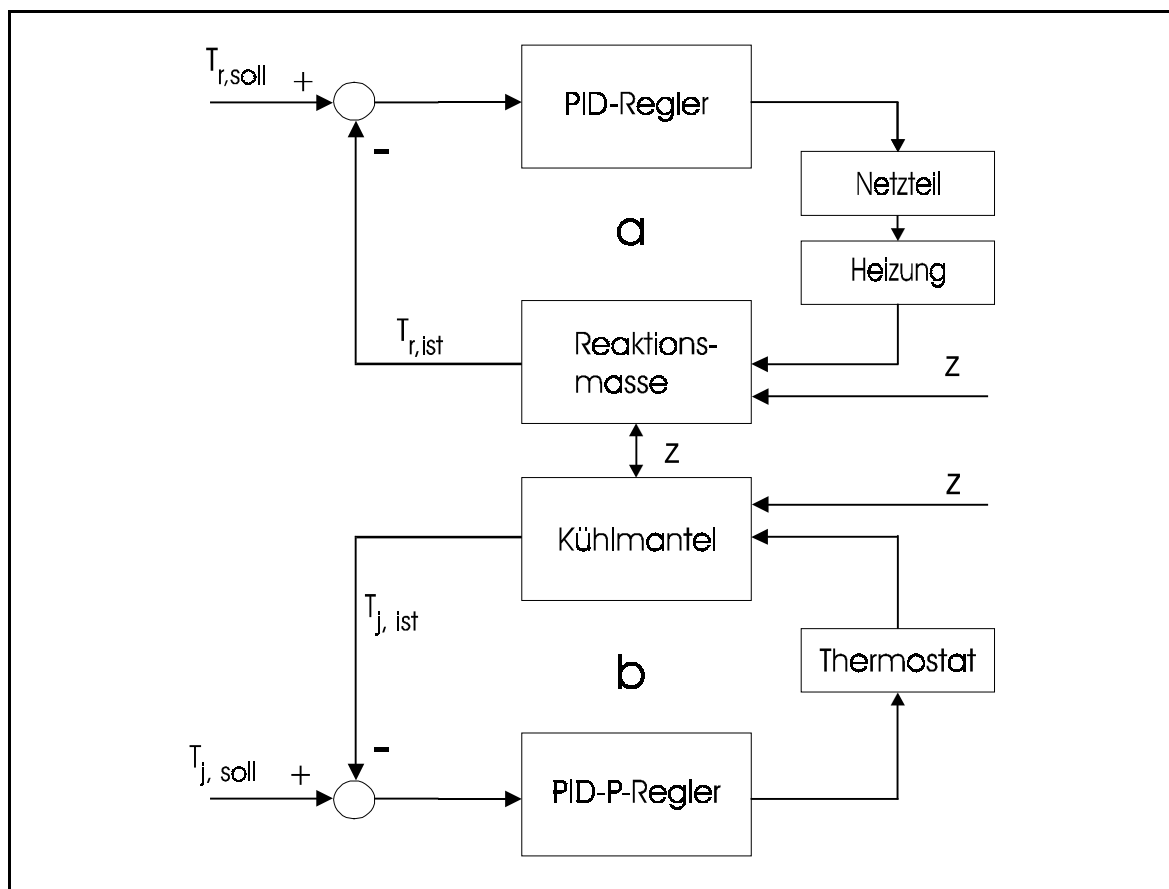


Abb. 11. Schematische Darstellung der beiden Regelkreise a und b in einem leistungskompensierten Wärmebilanzkalorimeter

Eine Störgröße kann jeweils an verschiedenen Orten in die beiden Regelkreise einwirken und unterschiedliche Ursprünge besitzen. Sie wird in Abb. 11. mit z bezeichnet. Als Störgrößen kommen für die Temperatur der Reaktionsmasse T_r Wärmeflüsse in den Kühlmantel, an die Umgebung, durch Dosierung oder durch eine chemische Reaktion und für die Kühlmanteltemperatur T_j Wärmeflüsse aus dem Reaktionsraum und an die Umgebung in Betracht.

Um eine gute Regelbarkeit des Reaktionskalorimeters zu erreichen, ist es unter anderem notwendig, die Störgrößen, die nicht die unmittelbaren Zielgrößen einer kalorimetrischen Messung sind, durch eine geeignete Konstruktion des Reaktionskalorimeters zu minimieren. Zu ihnen gehören Wärmeflüsse an die Umgebung q_{sec} oder Wärmeeinträge durch Dosierung q_{dos} .

Um Wärmeverluste an die Umgebung zu verhindern, muß der Doppelmantelreaktor nach außen adiabatisch isoliert sein, was durch ein regelbares Luftbad und einen temperierbaren Reaktordeckel realisiert wird.

Wärmeflüsse durch Dosierung q_{dos} kommen zustande, wenn die Temperatur der zu dosierenden Flüssigkeit T_{dos} von der Reaktortemperatur T_r abweicht (Gl. 7). Die zu dosierende Flüssigkeit wird zwar häufig in einem Vorratsgefäß auf T_r temperiert, jedoch treten durch den Transport zum Reaktor Wärmeverluste auf. Um den Term q_{dos} (Gl. 7) zu minimieren, wird ein Wärmetauscher eingesetzt, der unmittelbar am Reaktordeckel angebracht ist und die zu dosierende Flüssigkeit erneut auf T_r temperiert.

Durch eine Minimierung der Störgrößen q_{sec} und q_{dos} ist es möglich, die Regler, die die Temperaturen T_r und T_j regeln, auf die Zielgrößen der kalorimetrischen Messung zu optimieren. Hierzu zählen der Wärmefluß vom Reaktionsraum in den Kühlmantel q_j und die durch eine chemische Reaktion freigesetzte Wärme q_r .

Durch den Einsatz geeigneter MSR-Technik können streng isotherme Zustände in T_j und T_r realisiert sowie alle in (Gl. 31) berücksichtigten Wärmeproduktionsraten nahezu vollständig erfaßt werden.

Der Einbau einer zweiten Heizung als Kalibrierheizung soll eine quantitative Abschätzung der Genauigkeit des Reaktionskalorimeters ermöglichen.

3.2 Aufbau der Versuchsanlage

Das hier vorgestellte leistungskompensierte Reaktionskalorimeter mit Differentialkühlung ist eine Weiterentwicklung des in [27] vorgestellten Reaktionskalorimeters. Es besteht aus kommerziell erhältlichen Standardkomponenten der Reaktions- und Verfahrenstechnik, die den Anforderungen der Reaktionskalorimetrie angepaßt worden sind.

Abb. 12. zeigt ein vereinfachtes RI-Fließbild der kompletten Versuchsanlage. Die Temperatur im Reaktor (TRCI1) wird erfaßt und über die Kompensationsheizung geregelt. Die Temperatur des Kühlmantels (TRCI 2) wird am Ausgang des Kühlmantels gemessen und durch den Temperierautomaten geregelt. Diese beiden Regelkreise wurden bereits schematisch in Abb. 11. vorgestellt. Einen dritten Regelkreis bildet die über die Luftbadheizung geregelte Luftbadtemperatur (TRCI5).

Weitere erfaßte Größen bilden die Temperatur am Eingang des Kühlmantels (TRI 3), der Massefluß des Kühlmediums (FR 4), das Drehmoment des Rührers (SRC 8), den Masseverlust einer zu dosierenden Komponente im Vorratsgefäß (MRI 6) und die Temperatur dieser Komponente (TRI 7).

Zur Meßdatenerfassung werden alle angesprochenen Größen durch Analog-Digital-Wandler digitalisiert und an einen Personal Computer übermittelt.

Im Nachfolgenden wird der Aufbau der Versuchsanlage hinsichtlich der beiden in Kap. 3.1 vorgestellten Regelkreise im Detail beschrieben. Zuvor wird aufgrund der großen Bedeutung für kalorimetrische Messungen auf die Erfassung von Temperaturen und Masseflüssen eingegangen.

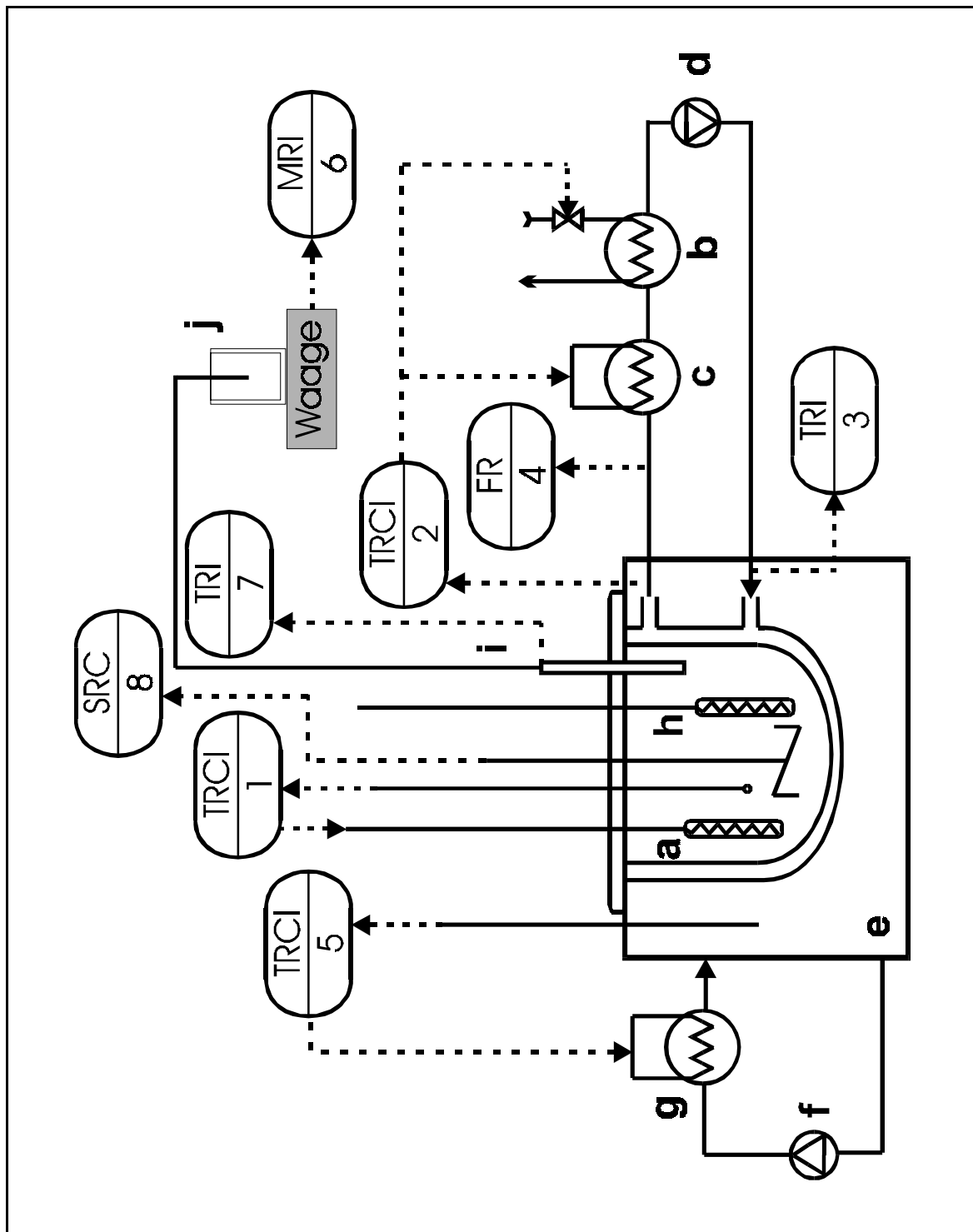


Abb. 12. MSR-Technik des Reaktionskalorimeters (RI-Fließbild)
a Kompensationsheizung, b Kühlschlange, c Heizung, d Pumpe,
e Luftbad, f Gebläse, g Heizung, h Kalibrierheizung, i Dosierung,
j Temperiergefäß für die zu dosierende Komponente

3.2.1 Erfassung von Temperaturen und Masseflüssen

Die genaue Erfassung von Temperaturen und Masseflüssen bildet unabhängig von der Betriebsweise eines Reaktionskalorimeters die Grundlage für die Bestimmung und Bilanzierung der Wärmeflüsse. Daher kommt ihr eine zentrale Bedeutung bei der Konstruktion eines Reaktionskalorimeters zu und soll separat vorgestellt werden.

Alle Temperaturen im hier vorgestellten Reaktionskalorimeter werden mit hochgenauen, vom Deutschen Kalibrierdienst (DKD) kalibrierten Pt100-Mantel-Widerstandsthermometern nach DIN IEC 751 erfaßt. Der Platin-Widerstandsdraht ist in eine Isolationsschicht aus Magnesium- und Aluminiumoxid eingebettet und zum Schutz vor chemischen und mechanischen Einwirkungen von einem Edestahlmantel umgeben. Die absolute Genauigkeit der Temperatursensoren liegt entsprechend der DKD-Kalibrierstelle im 0.01 K-Bereich [29]. Alle Meßschaltungen für die Pt100-Sensoren sind in Vierleitertechnik [11, 22, 27] ausgelegt, damit weder die Leitungswiderstände noch ihre temperaturbedingten Änderungen in die Messung eingehen. Da Widerstandsthermometer passive Bauelemente sind, werden sie von einem konstanten Strom von 1 mA durchflossen. Der Meßfehler durch Eigenerwärmung ist nach [11] bei einer kalorimetrischen Messung vernachlässigbar gering.

Die Erfassung der Temperaturen T_j und $T_{j,0}$ (in Abb. 12. TRCI 2 und TRI 3) zur Bildung der Temperaturdifferenz ΔT_j nach (Gl. 21) erfolgt unter Verwendung eines selektierten Pt100-Paares. Die beiden Fühler besitzen sowohl einen ähnlichen Grundwiderstand bei 0 °C als auch einen ähnlichen Temperaturgang und sind am Ein- und Ausgang des Kühlmantels, der den Bilanzraum darstellt, in die Ein- und Auslaßstutzen eingebaut. Zur Differenzbildung werden die absoluten Temperaturen T_j und $T_{j,0}$ gemessen und voneinander abgezogen. Das Signal-Rauschverhältnis ist bei einer solchen Meßweise deutlich günstiger als beispielsweise bei Verwendung einer Thermosäule [30].

Zur Erfassung der Temperatur einer zu dosierenden Flüssigkeit T_{dos} (TRI 7 in Abb.12) wird ein speziell angefertigter, sehr empfindlicher Pt100-Temperatursensor verwendet. Dieses ist erforderlich, da die Temperatur T_{dos} der fließenden Dosiermasse unmittelbar vor Eintritt in den Reaktor

erfaßt werden soll. Der Volumenstrom bei einer Dosierung ist jedoch mit 15-100 ml/min gering, und damit auch die Menge der Flüssigkeit, die zur Benetzung eines Temperatursensors zur Verfügung steht. Eine vollständige Benetzung des Sensors ist jedoch eine zwingende Voraussetzung für die genaue Erfassung von T_{dos} . Vorversuche mit einem standardmäßig verwendeten Pt100-Sensor (s.o.) zeigten eine stark fehlerhafte Erfassung von T_{dos} , was mit einer hohen Trägheit des Sensors und einer unvollständigen Benetzung durch einen zu großen Durchmesser zu erklären ist. Daraus resultierend wurde ein Pt100-Mantelwiderstands-Sensor verwendet, der ohne die Isolationsschicht aus Magnesium- und Aluminiumoxid gefertigt wurde. Er zeichnet sich durch einen geringeren Durchmesser, höhere Empfindlichkeit und höhere Dynamik gegenüber den standardmäßig verwendeten Pt100-Sensoren aus.

Die Erfassung und digitale Wandlung aller Temperaturen erfolgt über ein Digitalmultimeter (DMM), das mit einem Meßstellenumschalter (Multiplexer) ausgestattet ist. Es bietet eine theoretische Auflösung von $2.5 \cdot 10^{-5}$ K bei einem Meßbereich von 0 °C bis 250 °C. Alle durchgeführten Messungen wurden mit einer Auflösung der Temperaturen von 10^3 K durchgeführt.

Zur Ermittlung von q_j (Gl. 29) und q_{dos} (Gl. 7) müssen die Masseflüsse \dot{m}_j und \dot{m}_{dos} gemessen werden. Im Fall des strömenden Kühlmediums geschieht dieses mit einem Masseflußmesser, der nach dem Coriolis-Prinzip arbeitet (FRI 4 in Abb.12.). Er besitzt den Vorteil, den Massefluß als primäre Meßgröße zu liefern, und nicht den Volumenstrom, wie ihn beispielsweise Durchflußmesser nach dem Wirkdruckverfahren als primäre Meßgröße liefern. Dieser müßte unter Berücksichtigung der Dichte des fließenden Mediums erst in den Massefluß umgerechnet werden. Die Meßunsicherheit beim verwendeten Coriolis-Masseflußmesser liegt bei weniger als 0.1 % des Meßwertes. Nähere Angaben zum Funktionsprinzip von Coriolis-Masseflußmessern finden sich in [22, 27].

Die Erfassung des Masseflusses der Dosierflüssigkeit \dot{m}_{dos} (MRI 6 in Abb. 12.) erfolgt über Wiegen des temperierten Vorratsgefäßes, aus dem mittels einer Dosierpumpe in den Reaktor dosiert wird.

3.2.2 Der Reaktor mit Einbauten

Der Glasreaktor besitzt ein nutzbares Reaktionsvolumen von 650 cm³. Er ist mit einem Kühlmantel ausgestattet und kann mit einem Druck bis zu 5 bar und einer Temperatur bis 200 °C betrieben werden. Nach oben abgeschlossen ist der Reaktor mit einem temperierbaren Edelstahldeckel. Weiterhin ist der Reaktor mit einem Rührsystem, einem Dosiersystem, Strömungsbrechern, einem Pt100-Mantelthermometer zur Erfassung von T_r (vgl. 3.2.1) und zwei Heizungen ausgestattet.

Das Rührsystem wird durch einen Magnetantrieb angetrieben und gewährleistet ein ideales Rührkesselverhalten des Reaktors, was durch Videoaufzeichnungen von Mischversuchen bestätigt wurde. Die Drehzahl wird am Gerät eingestellt und konstant geregelt, außerdem wird das Drehmoment des Rührers erfaßt und digitalisiert. Als Rührer kommt ein Schrägblattrührer zum Einsatz, wobei auch die Möglichkeit einer Verwendung von alternativen Rührertypen wie z.B. einem Ankerrührer besteht. Weiterhin sind Strömungsbrecher installiert, um eine Trombenbildung beim Rühren zu vermeiden [31]. Hierbei übernehmen die beiden installierten Heizungen und der Pt100-Sensor ebenfalls die Funktion von Strömungsbrechern.

Eine Zudosierung von Flüssigkeiten im Teilfließbetrieb muß mehreren Anforderungen gerecht werden: Die Größen T_{dos} und \dot{m}_{dos} zur Ermittlung von q_{dos} (Gl. 7) müssen hinreichend genau erfaßt werden, und die Differenz $T_{dos} - T_r$ aus (Gl. 7) sollte möglichst klein sein (vgl. Kap. 3.1).

Die zu dosierende Flüssigkeit wird in einem Vorratsgefäß, das sich auf einer Waage befindet, mittels eines Thermostaten auf T_r temperiert und mit einer Dosierpumpe zum Reaktor transportiert. Die Dosierung erfolgt mit einer Dosiervorrichtung, die in einer Öffnung im Deckel des Reaktors verschraubt ist und aus einem Wärmetauscher und einem Teflonblock mit eingebettetem PT100-Sensor besteht (Abb. 13).

Um die Temperatur T_{dos} der Reaktortemperatur T_r anzugleichen und unmittelbar vor Eintritt in den Reaktor möglichst genau zu erfassen, wird die zu dosierende Flüssigkeit zuerst durch den auf T_r temperierten Wärmetauscher gepumpt, um die Wärmeverluste, die auf dem Transport vom Vorratsgefäß zum Reaktor entstehen, zu kompensieren. Der so temperierte Flüssigkeitsstrom fließt dann mit einem Gefälle von ca. 40° durch den

Teflonblock, in dem ein Pt100-Sensor (Kap. 3.2.1) eingebettet ist, und gelangt anschließend in den Reaktionsraum. Durch diese Konstruktion ist eine optimale Benetzung des Temperatursensors mit der fließenden Flüssigkeit und damit eine genaue Messung von T_{dos} möglich.

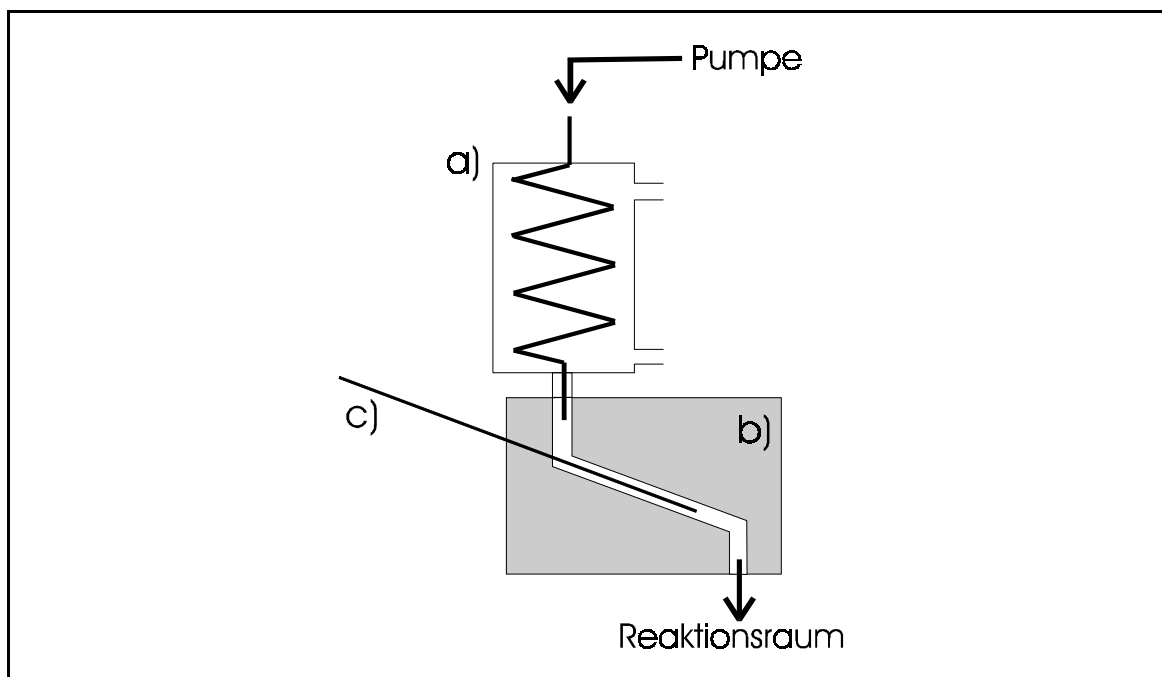


Abb. 13. Schematische Darstellung der Dosiervorrichtung
a) Wärmetauscher, b) Teflonblock, c) Pt100-Mantelthermometer

Die im Reaktor installierten Heizungen (Kompensations- und Kalibrierheizung) bestehen aus je einem mineralisierten Widerstandsdraht mit sog. „kalten Enden“ (Abb. 14.) [vgl. 27], der spiralförmig gewickelt im Reaktionsraum an einem Strömungsbrecher fixiert ist. Im Gegensatz zu [27] wird darauf verzichtet, den Heizleiter um ein Glasrohr zu wickeln, da sich die Spirale als mechanisch sehr stabil erwies.

Die Heizteillänge beträgt exakt 2 m, der Außendurchmesser 1.5 mm. Bei einer rechnerischen Wärmeaustauschfläche von fast 95 cm² ergibt sich bei maximaler Leistungsabgabe von 300 W eine Heizflächenbelastung von 3.2 W/m². Entsprechend sind im Betrieb sehr kurze Ansprechzeiten der Heizungen zu beobachten.

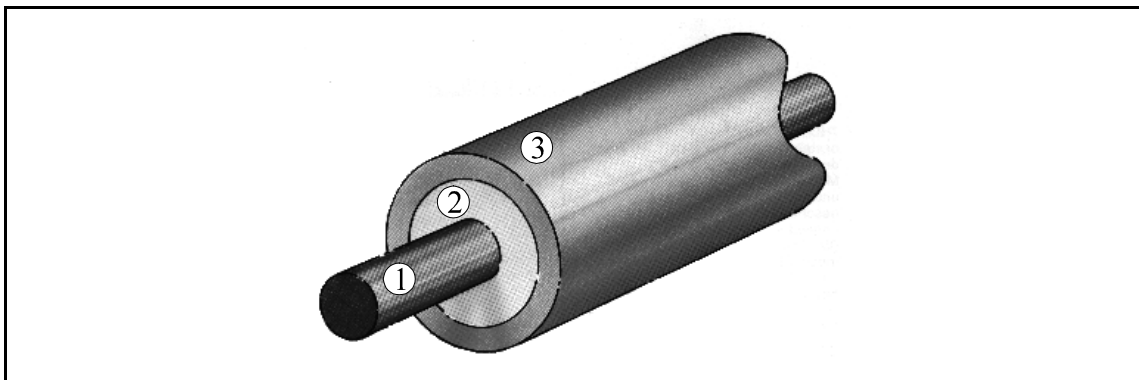


Abb. 14. Aufbau des Mantelheizleiters

① Heizungsdraht, ② MgO-Isolationsschicht, ③ Edelstahlmantel

Eine Abschätzung der Übertemperatur der Heizungsoberfläche gegenüber der Reaktortemperatur im Aufheizbetrieb mit Wasser als Reaktorbefüllung wird in [27] vorgestellt. Die stationäre Wärmebilanz ergibt eine um 4 ... 10 K über der Reaktortemperatur T_r liegende Heizflächentemperatur. Demnach muß nicht mit dem Auftreten örtlicher Temperaturspitzen („hot spots“) im Betrieb gerechnet werden. Eine Belagbildung auf der Heizung durch die leicht erhöhte Oberflächentemperatur wurde in Versuchen mit Flüssigkeiten verschiedener Viskosität (Kap. 4.4.2) bisher nicht beobachtet. Beide Heizungen werden von je einem programmierbaren Gleichspannungsnetzgerät versorgt. Über einen IEEE-Bus erfolgt die Vorgabe der jeweils abzugebenden Heizleistung.

Die apparative Umsetzung des Regelkonzeptes einer Temperaturregelung über eine Kompensationsheizung unterscheidet sich von dem in [27] vorgestellten. SCHLEGEL benutzt einen kommerziell erhältlichen PID-Regler, der den Ist-Wert (T_r) über einen zusätzlich im Reaktionsraum installierten Pt100-Sensor erfaßt und als Stellgröße ein analoges Ausgangssignal von 0 ... 10 V ausgibt. Da zur analogen Ansteuerung der programmierbaren Gleichspannungsnetzteile eine Spannung von 0 ... -5V benötigt wird, muß das analoge Ausgangssignal des Reglers über eine AD-DA-Wandlung skaliert werden.

Dieser Prozeß der mehrfachen Wandlung von Signalen erfordert zum einen einen hohen technischen Aufwand, zum anderen begünstigt er Fehler durch beispielsweise eine Akkumulation des bei der Wandlung auftretenden Rauschens.

Bei dem hier vorgestellten Reaktionskalorimeter übernimmt das Meßdatenerfassungsprogramm die Regelung der Reaktortemperatur. Der Meßwert T_r wird erfaßt und mit dem Sollwert verglichen. Über einen PID-Algorithmus nach [14] wird als Stellgröße die Heizleistung der Kompensationsheizung errechnet und über den IEEE-Bus digital an das Gleichspannungnetzgerät übermittelt. Diese Verfahrensweise ist technisch weniger aufwendig und besitzt aus regelungstechnischer Sicht entscheidende Vorteile, auf die genauer in Kap. 3.3 eingegangen wird.

3.2.3 Auslegung des Kühlmantels und des Kühlkreislaufs

Der Kühlkreislauf des hier vorgestellten Reaktionskalorimeters besteht aus einem Temperierautomaten (vgl. 2.2.4, [27, 32]), einem Masseflußmesser [22, 27] und dem Kühlmantel des in Kap. 3.2.1 vorgestellten Glasreaktors. Meßtechnisch erfaßt werden der Massefluß des Kühlmediums \dot{m}_j und die Temperaturen am Mantelein- und -ausgang $T_{j,o}$ und T_j (s. Kap. 3.2.1).

Um den Kühlmantel nach außen adiabatisch zu isolieren, ist er von einem Luftbad umgeben, das aus einer Umwälzanlage und einem Heizregister besteht, das über einen Leistungsteller und einen Regler geregelt wird. Weiterhin kann bei hohem Leistungsbedarf eine Zusatzheizung betätigt werden, die im Luftbad platziert ist und von einem Thermostat beheizt wird.

Der Kühlmantel besitzt eine Spaltbreite von 7.5 mm und ist außen von einer 5 mm dicken Glaswand umgeben, vom Reaktorinnenraum trennt ihn nach Herstellerangaben eine 9 mm dicke Glaswand. Die Ein- und Auslaßstutzen sind tangential und waagrecht im unteren und oberen Bereich des Kühlmantels angebracht (Abb. 15. und Abb. 16.).

Die Temperatur des Kühlmantels T_j (TRCI 2) wird am Ausgang des Kühlmantels erfaßt und durch den Temperierautomaten geregelt. In [27] wird angenommen, daß der Kühlmantel bezüglich seines Verweilzeitverhaltens als kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel (KIK) betrachtet werden kann, und die Kühlmantelausgangstemperatur T_j für den gesamten Kühlmantel gilt. Diese Annahme bildet zwar gleichzeitig die Grundlage für die Wärmebilanzierung nach (Gl. 29), aber in Verweilzeitmessungen an ver-

schiedenen Rührkesselmänteln [33] zeigt sich, daß das Verweilzeitverhalten nicht einem KIK entspricht, sondern durch Kurzschlußströmung und Totzonen geprägt ist, wodurch eine Wärmebilanzierung nach (Gl. 29) fehlerbehaftet ist.

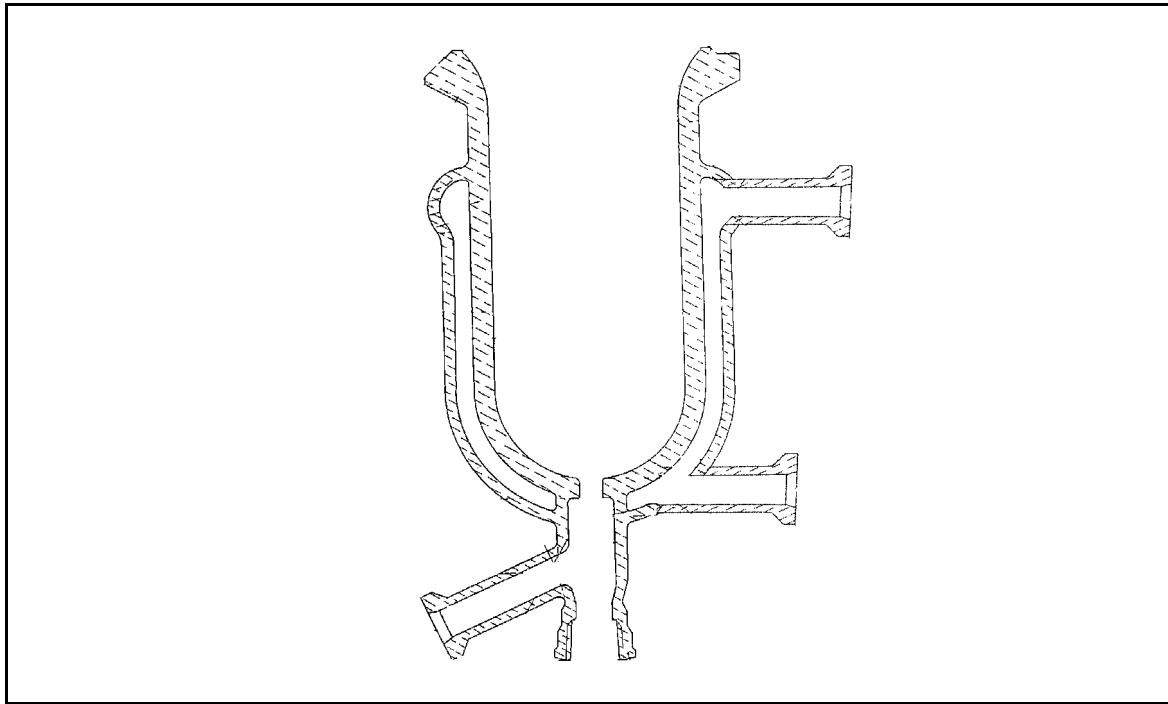


Abb. 15. Verwendeter Reaktor

Durch einen speziell konstruierten Einsatz im Zulaufstutzen ist es möglich, im vorliegenden Fall eine Reduktion der Kurzschlußströmung und der Totzonen zu erreichen und das Verweilzeitverhalten des Kühlmantels dem eines KIK anzupassen. Videoaufnahmen mit einem Farbtracer bestätigen die Messungen und zeigen eine vollständige und schnelle Durchmischung im Kühlmantel, so daß bei Gebrauch des Einsatzes im Einlaßstutzen T_j angenähert als Temperatur im gesamten Kühlmantel gilt, und keine mittlere Manteltemperatur oder gar eine Temperaturverteilung im Kühlmantel berücksichtigt werden muß. Die Grundlage für eine Bilanzierung nach (Gl. 29) ist somit gegeben.

Weiterhin ist anzunehmen, daß die bessere Durchmischung im Kühlmantel den mantelseitigen Wärmeübergangskoeffizienten α_j (Gl. 13) positiv beein-

flußt. Die durchgeführten Verweilzeitmessungen werden in Kap. 4.2 vorgestellt.

Der Temperieraumat setzt sich aus einem herkömmlichen Umwälzthermostaten und einem darunter montierten Tieftemperaturthermostaten zusammen. Es ist das gleiche Modell wie das von SCHLEGEL verwendete und wird in seiner Funktionsweise ausführlich in [11, 27, 32] beschrieben. Im Gegensatz zu SCHLEGEL übernimmt allein die Umwälzpumpe des Temperieraumaten den Transport des Kühlmediums zum Kühlmantel. Auf eine wie in [27] zusätzlich verwendete Drehschieberpumpe zur weiteren Erhöhung des Masseflusses wurde nach Vorversuchen aus zwei Gründen verzichtet: Zum einen erschwert eine zusätzliche ungleichmäßige Wärmedissipation durch die Pumpe die Regelung von T_j , zum anderen wurden durch die Konstruktion des Kühlkreislaufs die Druckverluste so stark verringert, daß ein Massefluß von 0.1 kg/s im Kühlmantel mit Wasser als Wärmeträgermedium ohne zusätzliche Pumpe erreicht wird. Dieser Massefluß ermöglicht bereits eine hohe Turbulenz im Kühlmantel mit abgeschätzten Reynoldszahlen in der Größenordnung 10^4 und daraus resultierend ausreichend hohe mantelseitige Wärmeübergangskoeffizienten α_j (Gl. 13) von ca. 2400 W/(m²K). Die Überschlagsrechnungen sind Anhang A zu entnehmen. Zugleich bleibt die aus dem Massefluß resultierende Temperaturdifferenz zwischen Kühlmantelein- und -ausgang von 0.05 bis 0.1 K unter Versuchsbedingungen genügend genau meßbar.

3.3 Rechnergestützte Meßdatenerfassung und Regelung

Die Qualität von reaktionskalorimetrischen Messungen wird auch von der Art der Meßdatenerfassung und der sich anschließenden Auswertung bestimmt [27].

Alle Temperaturen, das Drehmoment des Rührers und der Massefluß des Kühlmediums werden über ein Digitalmultimeter (DMM) mit Meßstellenumschaltung („Multiplexer“) erfaßt, digital gewandelt und über eine IEC-(IEEE488.2-) Schnittstelle an den Rechner übermittelt. Dabei werden die einzelnen Meßwerte mittels sogenannter Abtast-Halteschaltungen („sample and hold“) [34] vom Multimeter gesammelt und als kompletter Datenblock an den Rechner übergeben, was mit einer maximalen Rate von 0.5 Hz

möglich ist. Zudem werden alle Signale bei der Analog/Digitalwandlung (A/D-Wandlung) zur Vermeidung von „Aliasing“ mehrfach vorgefiltert, bevor der Meßwert übermittelt wird [34, 35, 36].

Die beiden programmierbaren Gleichspannungsnetzgeräte, die die Leistung für die Kompensations- und Kalibrierheizung liefern, sind ebenfalls über die IEC-Schnittstelle mit dem Rechner verbunden. Die jeweilig abzugebende Heizleistung wird vom Rechner digital vorgegeben. Im Netzgerät erfolgt eine Messung der tatsächlich abgegebenen Heizleistung, die zurück an den Rechner übermittelt wird.

Der Vorteil der IEC- (IEEE488.2-) Schnittstelle besteht in ihrer einfachen und universellen Handhabung. Es können bis zu 30 Meßgeräte an einen IEC-Bus-Controller angeschlossen werden; die Steuerung und Abfrage der Meßgeräte erfolgt universal über einfache, als „String“ formatierte ASCII-Befehle. Dieses ist sowohl mit fast allen Standardprogrammiersprachen als auch mit kommerziell erhältlichen Meßdatenerfassungs-Softwarepaketen realisierbar.

Da die Waage zur Erfassung des Masseflusses der Dosierung über keine IEC-Schnittstelle verfügt, werden ihre Meßwerte über die serielle Schnittstelle des Rechners abgefragt.

Die Software zur Steuerung und Abfrage der einzelnen Meßgeräte besteht aus einem Programm, das mit der Programmierungsumgebung LabVIEW erstellt wurde. LabVIEW stellt Werkzeuge zur Abfrage von diversen Schnittstellen (Parallel, Seriell, IEEE488.2) und zur Visualisierung, Bearbeitung und Speicherung von Daten zur Verfügung. Darüber hinaus sind mit LabVIEW erstellte Programme „Multitasking“-fähig, was bedeutet, daß einzelne Programmteile simultan nebeneinander ablaufen, wobei den Programmteilen unterschiedliche Prioritäten vorgegeben werden können.

Insgesamt werden zur Meßdatenerfassung und zur Steuerung der Anlage vier Programmteile verwendet. Der Programmteil mit der höchsten Priorität ist für die Abfrage der Meßgeräte (Multimeter, Waage und zwei Netzteile) und die Regelung von T_r zuständig. Weiterhin werden die erfaßten Daten den anderen, gleichzeitig ablaufenden Programmteilen zur Verfügung gestellt, die die Daten visualisieren, bei Bedarf abspeichern und online über ein TCP/IP-Netzwerk einem geeigneten „Client“-Programm zur Verfügung stellen. Ein weiterer Programmteil übermittelt die Funktion der

Heizleistung $q_{cal}(t)$ an das mit der Kalibrierheizung verbundene Netzteil. Der Informationsfluß zu den einzelnen Meßgeräten und der Datenfluß über die Schnittstellen zu, von und zwischen den LabVIEW-Programmteilen ist in Abb. 16. dargestellt.

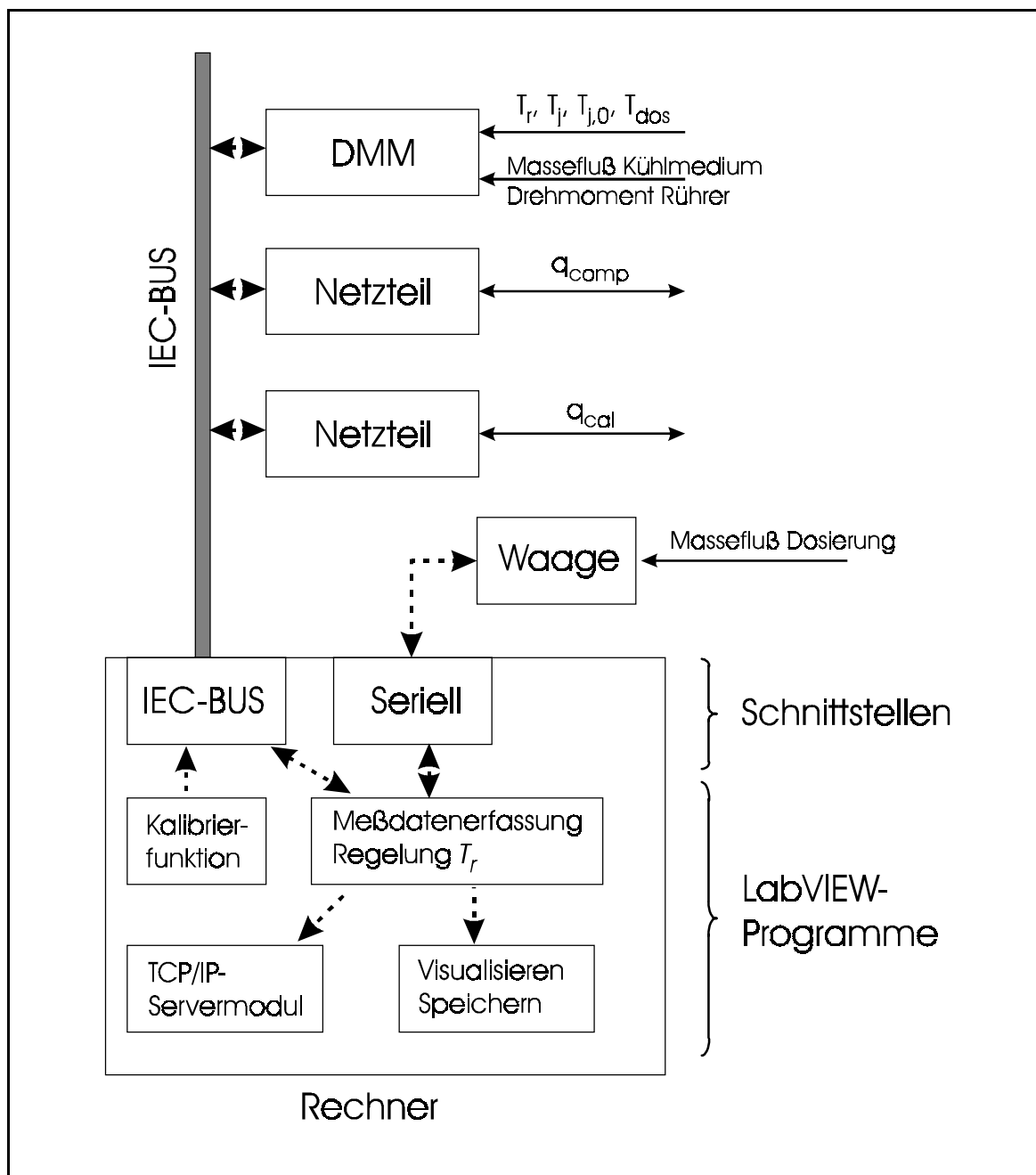


Abb. 16. Schematische Darstellung der Daten- und Signalflüsse
 — Signalfluß, ---- Datenfluß

Bei der Konzeption eines Systems zur Meßdatenerfassung stellt die Abtastrate, mit der die Meßgrößen zeitdiskret erfaßt werden, eine wichtige Größe dar. Wird sie zu niedrig gewählt, ist die exakte Rekonstruktion eines zeitkontinuierlichen Signals aus den durch periodische Abtastung gewonnenen zeitdiskreten Werten fehlerbehaftet, da das zu messende zeitkontinuierliche Signal durch Abtastung und Rekonstruktion in ein Signal mit niedrigerer Frequenz umgewandelt wird. Dieser Effekt wird in der Fachliteratur [14, 34, 36] als „Aliasing“-Effekt bezeichnet und ist in Abb. 17. schematisch dargestellt.

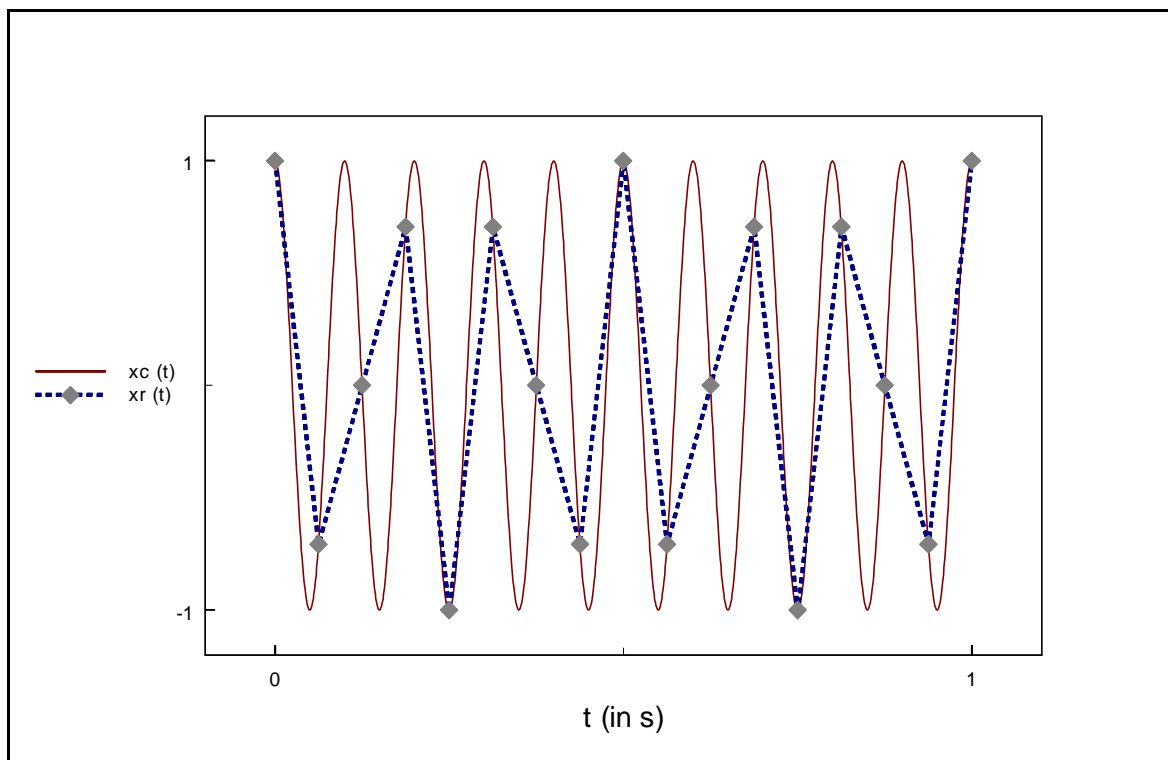


Abb. 17. Signalverfälschung durch Aliasing
 — abzutastendes, zeitkontinuierliches Signal, ◆ Abtastwert,
 ---- aus den Abtastwerten rekonstruiertes Signal

In [36] wird für Prozesse der Energie- und Verfahrenstechnik, bei denen die Temperatur die Regelgröße ist, eine Abtastrate von größer als 0.05 Hz empfohlen. Zur Vereinfachung der Softwareorganisation wird in dieser Arbeit dieselbe Abtastzeit für alle erfaßten physikalischen Meß- und Regelgrößen gewählt, obwohl dieses oft einen Kompromiß darstellt, da die

für verschiedene Größen empfohlene Abtastzeit um den Faktor zwanzig verschieden sein kann (1 s für Flüsse, 20 s für Temperaturen) [36]. Vorversuche ergaben eine ausreichende Abtastrate von 0.33 Hz zur Erfassung aller Meßgrößen. „Aliasing“-Effekte konnten dabei nicht beobachtet werden.

Weiterhin muß beachtet werden, daß eine hohe Abtastrate zwar die Genauigkeit einer Messung durch Vermeidung von "Aliasing" erhöht, jedoch gleichzeitig auch der Anteil des erfaßten Rauschens zunimmt. In diesem Fall werden häufig im Verlauf der Auswertung einer kalorimetrischen Messung verschiedene Filtermethoden verwendet, um als Ergebnis ein relativ rauschfreies q_r zu erhalten.

Beispielsweise kann eine Filterung durch Mittelwertbildung oder unter Verwendung von FIR- (*Finite Impulse Response*)-Filtern (z.B. "Fenster"-Verfahren) erfolgen, allerdings tritt dabei häufig eine Abnahme der Dynamik des gefilterten Signals auf, was zu Signalverfälschungen führen kann (s.u.).

Eine wirksamere Filtermethode stellt die Filterung der Signale durch IIR- (*Infinite Impulse Response*) Filterung dar [34, 37]. Wie das nachfolgende Beispiel zeigt, läßt sich aus einem verrauschten Meßsignal $xr(t)$ (Abb. 18.) ein Leistungsspektrum (Abb. 19.) erstellen, aus dem ersichtlich ist, daß das Signal $xr(t)$ aus zwei Hauptkomponenten bei 5 und 15 Hz besteht. Oberhalb von 15 Hz sind keine signifikanten Komponenten mehr zu erkennen. Es ist anzunehmen, daß sich in diesem Bereich nur noch Rauschanteile befinden, die mit einem Tiefpaß-Filter (z.B. Butterworth) entfernt werden können [37]. Man erhält ohne Informationsverlust das gefilterte Signal $xf(t)$ (Abb. 18.). Die bisher angeführten Filtermethoden werden ausführlicher in Anhang C vorgestellt.

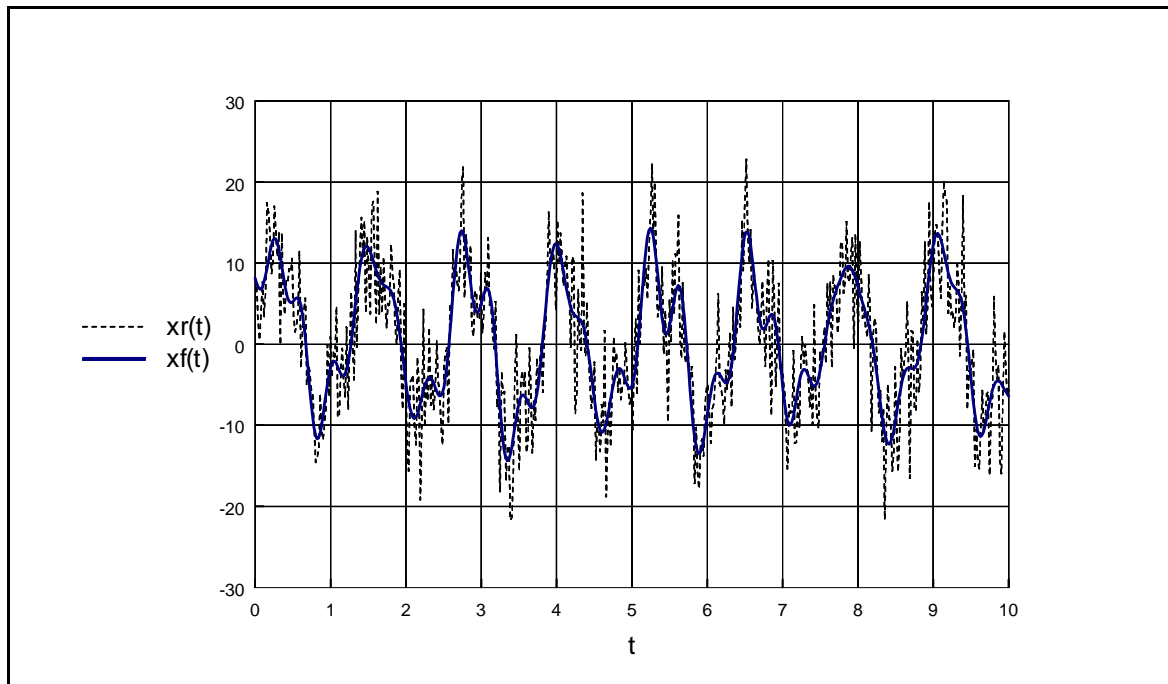


Abb. 18. Beispiel für eine Signalbearbeitung mit einem Butterworth-Filter

----- Original Signal

—— gefiltertes Signal (Butterworth)

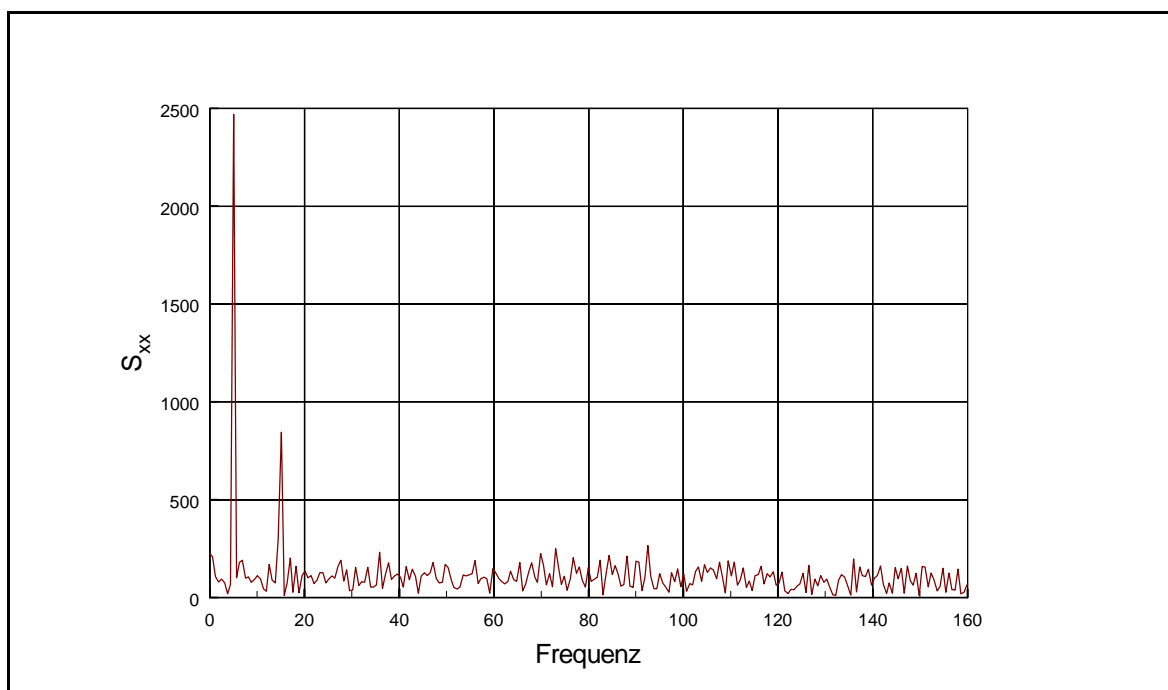


Abb. 19. Leistungsspektrum des Originalsignals aus Abb. 18.

Rauschanteile in einem Signal wie beispielsweise einem Temperatursignal sind meßtechnisch bedingt und können, wie oben gezeigt, mit verschiedenen Filtermethoden nahezu vollständig entfernt werden. Anders verhält es sich mit den oft bei einer kalorimetrischen Messung vorkommenden starken Schwankungen in den erfaßten Temperaturen: Sie sind häufig bedingt durch eine langsame Regelung des Systems und führen bei Auswertung der Wärmebilanzgleichungen (z.B. Gl. 20, 23) zu einem stark schwankendem Term q_r . Da diese Schwankungen kein Meßrauschen darstellen, führt eine Glättung bzw. Filterung der Signale oft zu Verfälschungen oder Informationsverlusten.

STOCKHAUSEN [3] beispielsweise glättet die erhaltenen Temperatursignale mit einem Hanning-Fenster und bilanziert nach (Gl.23). Abb.20. zeigt das Ergebnis einer Messung mit einem durch eine Kalibrierheizung aufgegebenen Leistungssprung.

Es fällt auf, daß die gefilterten Werte eine Wärmeentwicklung zeigen, bevor der Heizleistungssprung über die Kalibrierheizung erfolgt. Somit ist anzunehmen, daß durch Filterung zwar eine Signalglättung, jedoch auch eine Signalverfälschung erfolgt.

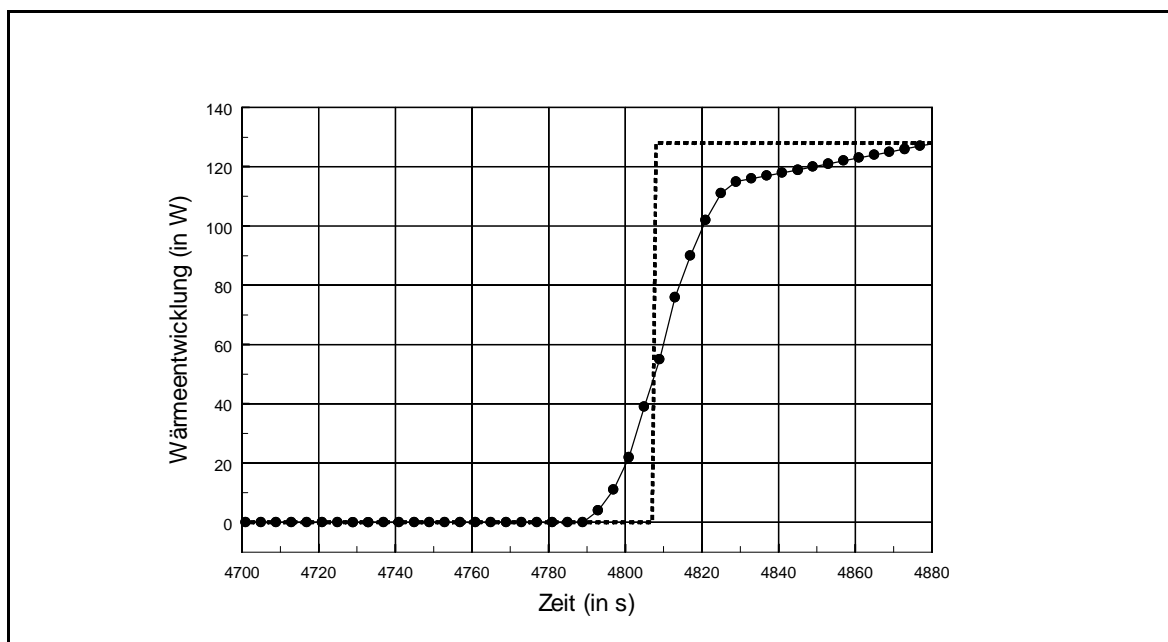


Abb. 20. Auswertung aus [3]
----- Kalibriersignal
• Meßpunkte (gefiltert)

Eine andere Art der Signalglättung wird in [21] vorgestellt. Durch eine Reduktion der Abtastfrequenz wird die Standardabweichung der Basislinie in q_r einer Messung verringert. Dieser Effekt ist in Abb. 21. dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß zwar die Basislinie mit sinkender Abtastfrequenz einen glatteren Verlauf zeigt, jedoch auch Informationsverluste und Aliasing besonders bei der kalorimetrischen Messung plötzlich einsetzender Reaktionen sehr wahrscheinlich sind.

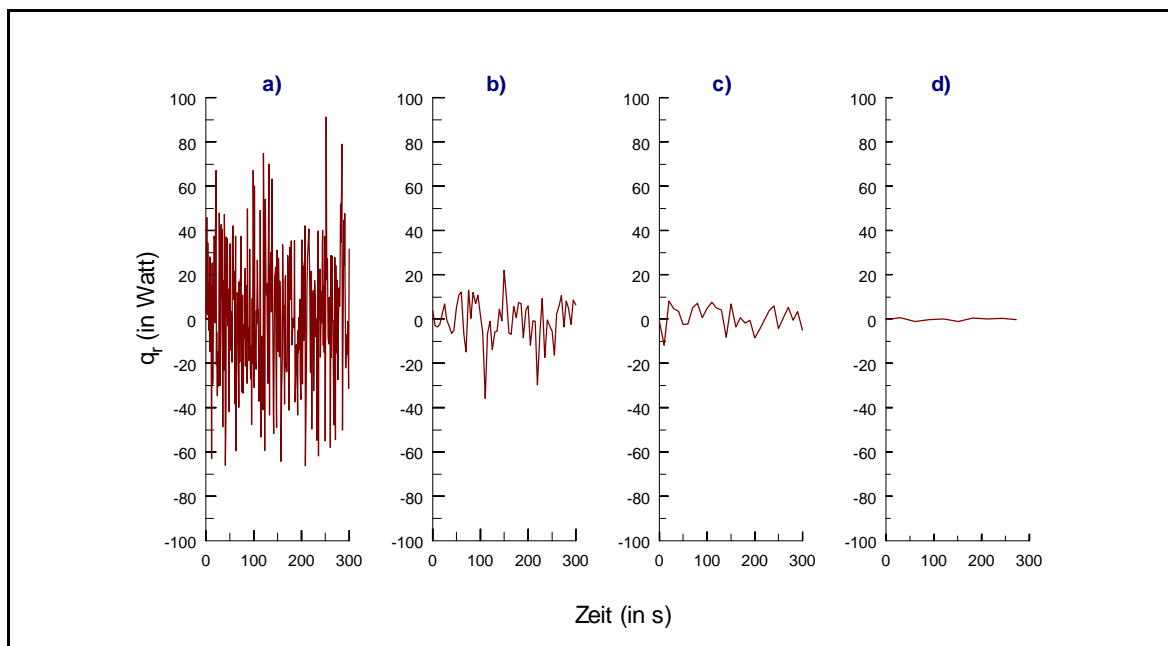


Abb. 21. Beeinflussung des Rauschens in der Basislinie von q_r durch Veränderung der Abtastfrequenz [21]
a) 1 Hz, b) 0.2 Hz, c) 0.1 Hz, d) 0.033 Hz

Die Qualität einer reaktionskalorimetrischen Messung ist demnach stark von der Qualität der Temperaturregelung abhängig. Die Auswahl des Reglers und die Einstellung der Regelparameter richten sich nach den Eigenschaften der Regelstrecke, die durch die Eigenschaften Ausgleich, Kapazität, Ordnung und Totzeit charakterisiert wird. Dabei wird die Totzeit τ_d als das schwierigste dynamische Element in einem Regelkreis betrachtet (vgl. Anhang D).

Ein einfacher, aber effektiver Ansatz zur Regelung von Regelstrecken mit Totzeit ist der Einsatz eines Abtast-PID-Reglers. Seine Abtastzeit Δt_s zur zeitdiskreten Erfassung des Istwertes c wird größer als die Totzeit τ_d der

Regelstrecke gewählt. Nach der Aufnahme des Meßwertes c wird der Regler für kurze Zeit aktiviert, um eine eventuell notwendige Änderung der Stellgröße durchzuführen. Dann erfolgt bis zur Erfassung des nächsten Meßwertes keine Änderung der Stellgröße mehr. Bedingt durch $\Delta t_s > \tau_D$ ist bei der nächsten Erfassung des Istwertes c die unmittelbare Auswirkung des vorhergehenden Regelungsvorganges auf die Regelstrecke ersichtlich. Dadurch ist die Leistungsfähigkeit eines Abtastreglers zur Regelung einer Regelstrecke mit Totzeit höher als die eines gebräuchlichen kontinuierlichen Reglers [14].

Die prinzipielle Einschränkung eines Abtastreglers besteht darin, daß eine Störung, die innerhalb des Abtastintervalls auftritt, erst im darauffolgenden Intervall erfaßt wird. Erst dann ist der Regler in der Lage, auf diese Störung zu reagieren. Aus diesem Grund sollte die Abtastzeit Δt_s klein gegenüber τ_I gewählt werden.

Um eine schnelle und gleichzeitig genaue Regelung von T_r über die Kompensationsheizung zu realisieren, wurde ein Algorithmus für einen PID-Abtastregler ("sampling controller") nach [14] in das Meßdatenerfassungsprogramm implementiert. Zum einen kann dadurch gegenüber [27] der Aufwand an Meß- und Regeltechnik deutlich reduziert werden, zum anderen kann der Algorithmus später bei Bedarf speziellen Erfordernissen angepaßt und beispielsweise durch eine adaptive Regelung ergänzt werden.

4 Messungen

4.1 Optimierung der Regelparameter

Zur Optimierung der Regelparameter der beiden in Abb. 11. dargestellten Regelkreise müssen die Anforderungen an die Regelgüte genauer gefaßt werden. Beide Regler sollen eine Regelabweichung $x_w = r - c$, die durch eine an der jeweiligen Regelstrecke auftretende Störung z verursacht wird, mit möglichst kleinen Überschwingungen in der Regelgröße in einer relativ kurzen Zeit ausregeln, so daß eine Temperaturkonstanz im Kühlmantel und im Reaktor erreicht wird, die eine Vernachlässigung des Akkumulations-terms q_{accu} in den Wärmebilanzen erlaubt. Beide Regler sind somit unter folgenden Kriterien auf Störverhalten zu optimieren:

- Im stationären Zustand sollten die Regelabweichungen in T_r und T_j ein Toleranzband von einigen Hundertstel Kelvin nicht überschreiten.
- Bei einer Störung des stationären Zustands durch z.B. das Einsetzen einer Reaktion soll die vorübergehende maximale Regelabweichung kleiner als 0.1 K sein.

Weiterhin soll versucht werden, eine Verbesserung der Regelgüte gegenüber [27] zu erreichen. Aus diesem Grund werden die mit dem hier vorgestellten Reaktionskalorimeter gewonnenen Ergebnisse bei Bedarf den Ergebnissen aus [27] gegenübergestellt.

4.1.1 Kompensationsheizung

Der Optimierung der Regelparameter für die Regelung von T_r kommt eine große Bedeutung zu, da die Stellgröße q_{comp} direkt in die Wärmebilanz (Gl. 31) eingeht. Dazu wird die Regelgüte nicht nur nach den bereits angeführten Kriterien für die Regelgröße T_r beurteilt, sondern auch nach Kriterien für die Stellgröße q_{comp} :

- Im stationären Zustand von T_r soll die Abweichung der Stellgröße q_{comp} ein Toleranzband von 1 ... 2 Watt nicht überschreiten
- Eine Störung des stationären Zustandes von T_r (z. B. bei Einsetzen einer Reaktion) soll nach spätestens einer Minute ausgeglichen werden. Dabei soll ein neuer (stationärer) Zustand in T_r möglichst frei von Schwingungen in q_{comp} erreicht werden.

Zur Ermittlung der optimalen Regelparameter muß die Regelstrecke charakterisiert werden. Hierzu wird in der Nähe des späteren Betriebspunktes die Stellgröße m (hier: q_{comp}) bei geöffnetem Regelkreis sprunghaft erhöht und der zeitliche Verlauf der Regelgröße c (hier: T_r) erfaßt. Aus dieser Streckensprungantwort wird die primäre Zeitkonstante τ_1 und die Totzeit τ_D der Regelstrecke nach [14] ermittelt (Abb. 22.).

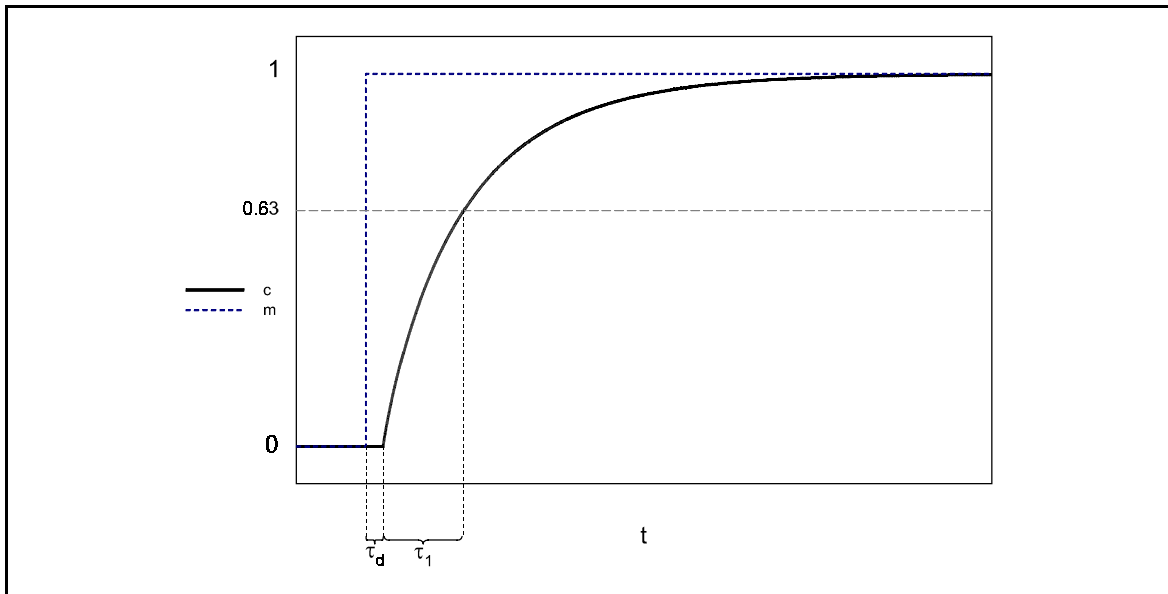


Abb. 22. Streckensprungantwort
 ----- Stellgröße m , — Regelgröße c

Der statische Übergangsbeiwert K_{ps} einer Regelstrecke mit Ausgleich ergibt sich aus

$$K_{ps} = \frac{\Delta c}{\Delta m} \quad (32)$$

Anhand empirischer Einstellregeln nach [14] lassen sich die Regelparameter X_p (Proportionalbereich) und T_n (Nachstellzeit) für ein optimales Führungsverhalten ermitteln:

$$X_p = 145 \cdot K_{ps} \frac{\tau_D}{\tau_1} \quad (33)$$

$$T_n = 0.238 \cdot \tau_D \quad (34)$$

Da ein Abtastregler keine innerhalb der Totzeit akkumulierte Regeldifferenz kompensieren muß (vgl. Kap. 3.3), wird der Differentialanteil minimiert ($T_v = 0$) [14]. Die so ermittelten Parameter stellen eine Abschätzung dar und müssen in Versuchen geeignet nachgestellt werden, um im Störungsverhalten den geforderten Kriterien zu genügen.

Ziel war, das Reaktionskalorimeter mit Flüssigkeiten verschiedener Viskosität zu kalibrieren (s. u. und Kap. 2.3). Dazu wurden als Modellflüssigkeiten wäßrige Lösungen mit verschiedenen Masseanteilen Carboxymethylcellulose (CMC) ω_{CMC} hergestellt und rheometrisch vermessen [23]. Zudem wurden zur Abschätzung der Durchmischungsverhältnisse im Reaktionsraum unter Reaktionsbedingungen die jeweiligen Reynoldszahlen rechnerisch abgeschätzt [31, 43, 44, 45] (s. Tab. 1.). Da Lösungen mit einem Masseanteil ω_{CMC} von 2 ... 7.5% nicht-newtonsche Flüssigkeiten darstellen, werden für diese Lösungen modifizierte Reynoldszahlen nach CALDERBANK-MOO-YOUNG [43] und scheinbare Viskositäten angegeben

Tab. 1. Viskositäten und Reynoldszahlen der Modellflüssigkeiten unter Versuchsbedingungen

ω_{CMC} (%)	50 °C		80 °C	
	η (Pa s)	Re (-)	η (Pa s)	Re (-)
0	$5.47 \cdot 10^{-4}$	38100	$3.57 \cdot 10^{-4}$	58290
2	$2.68 \cdot 10^{-2}$	1090	$1.21 \cdot 10^{-2}$	2414
4	$7.44 \cdot 10^{-1}$	136.8	$1.45 \cdot 10^{-1}$	384.9
6	$1.15 \cdot 10^1$	32.3	2.03	78.5
7.5	$6.12 \cdot 10^1$	13.1	$1.08 \cdot 10^1$	29.4

Die erhaltenen Reynoldszahlen (s. Tab. 1.) liegen im Übergangsbereich von laminarer zu turbulenter Durchmischung ($10^3 \dots 10^4$). Ab einem Masseanteil ω_{CMC} von 4% kann nicht mehr von idealer turbulenter Durchmischung ausgegangen werden; es ist anzunehmen, daß Bereiche im Reaktor existieren, in denen laminare Strömung vorherrscht. Insgesamt decken die Modellflüssigkeiten unter dem Aspekt der Viskosität einen breiten Bereich reaktionskalorimetrischer Anwendungen ab [46]

Zur Ermittlung der Zeitkonstanten der Regelstrecke Reaktorinnenraum wurden Streckensprungantworten unter Verwendung der CMC-Lösungen bei $T_r = 50\text{ °C}$ aufgezeichnet. Alle Messungen ergaben, daß der Reaktorinnenraum unabhängig der Reaktorbefüllung als Regelstrecke 1. Ordnung mit Ausgleich und Totzeit betrachtet werden kann. Als Beispiel ist die Messung der Streckensprungantwort mit 2%iger CMC-Lösung in Abb. 23. dargestellt.

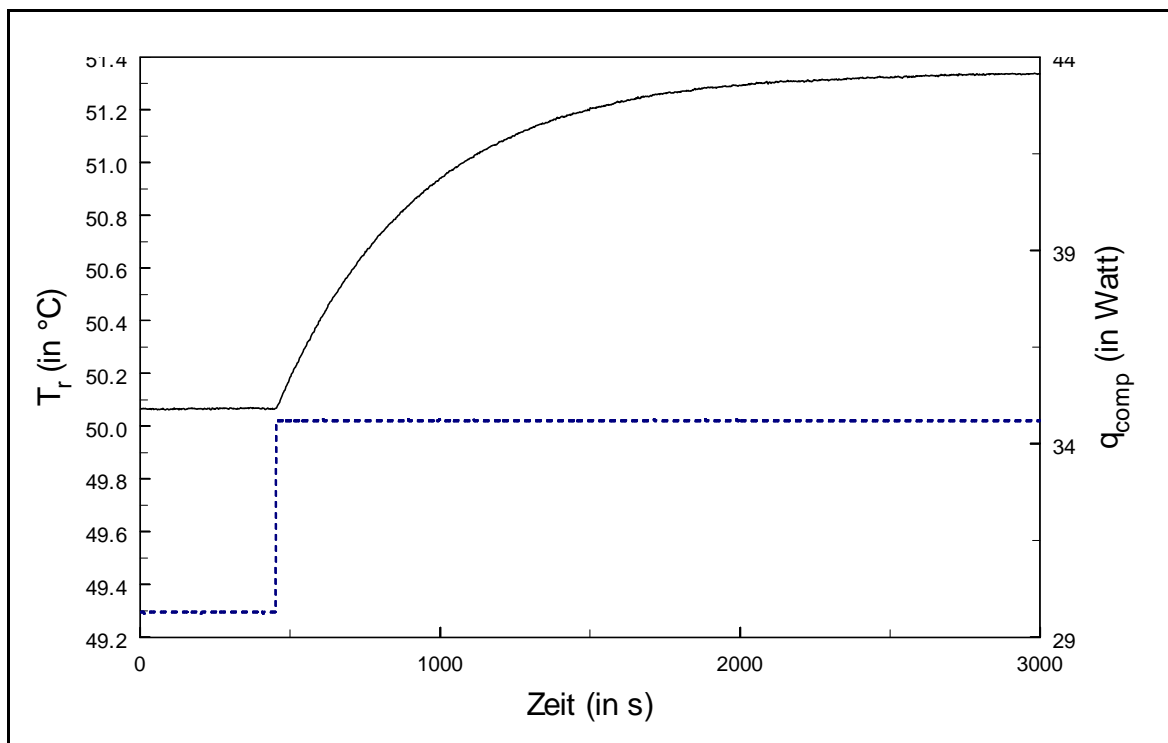


Abb. 23. Streckensprungantwort mit 2%-CMC-Lösung als Reaktorbefüllung
 ----- q_{comp} , — T_r

Aus den gemessenen Streckensprungantworten ergeben sich die in Tab. 2. aufgeführten Zeitkonstanten für die jeweilige Regelstrecke.

Tab. 2. Totzeiten, primäre Zeitkonstanten und Übergangsbeiwerte der Regelstrecke Reaktorinnenraum mit Befüllung wäßriger CMC-Lösungen

ω_{CMC} (%)	τ_D (s)	τ_I (s)	K_{PS} (K W ⁻¹)
0	2	410	0.231
2	2	462	0.254
4	4	483	0.280
6	8	558	0.337
7.5	10	563	0.331

Aus den in Tab. 2. aufgeführten Streckenkonstanten werden die Reglerparameter nach den o. a. Einstellregeln (Gl. 38 und 39) ermittelt. Da es sich um empirische Einstellregeln handelt, werden relativ grobe Reglerparameter erhalten, die oftmals der manuellen Feinjustierung bedürfen. So wies der Regelkreis bei Kalibriermessungen mit den berechneten Reglerparametern teilweise ein solch schlechtes Führungsverhalten auf, daß die o.a. Kriterien für die Regel- und Stellgröße nicht erfüllt wurden. Eine manuelle Feinjustierung ergab die Parameter $X_{p,optimiert}$ und $T_{n,optimiert}$ (s. Tab. 3), so daß ein Toleranzbereich von ± 0.01 K um die Führungsgröße T_r ohne periodisches Schwingen der Stellgröße q_{comp} eingehalten werden konnte. Auf die erreichte Regelgüte bei Verwendung der nachoptimierten Reglerparameter wird detailliert in Kap. 4.4 eingegangen.

Tab. 3. Berechnete und von Hand nachoptimierte Reglerparameter für den implementierten Abtastregler

ω_{CMC} (%)	$X_{p,berechnet}$ (K W ⁻¹)	$X_{p,optimiert}$ (K W ⁻¹)	$T_{n,berechnet}$ (s)	$T_{n,optimiert}$ (s)
0	0.16	0.25	0.48	0.39
2	0.16	0.35	0.48	0.60
4	0.34	0.55	0.95	1.18
6	0.70	0.60	1.90	1.90
7.5	0.85	0.84	2.38	2.30

4.1.2 Kühlkreislauf

Die Reglerparameter für den Thermostaten sind aus früheren Arbeiten bereits bekannt [27, 32] und wurden unverändert übernommen. Zur Überprüfung der Regelgüte unter Verwendung der bekannten Reglerparameter wurde mit Wasser als Reaktorbefüllung und als Wärmeträgermedium zum Zeitpunkt $t = 300$ s ein Sprung in der Heizleistung der Kompensationsheizung um 5 Watt von 29.7 auf 34.7 Watt aufgegeben und die Temperaturen des Reaktionsraumes T_r und des Kühlmediums T_j und $T_{j,0}$ aufgezeichnet.

Um die Regelgröße T_j trotz Zunahme der in den Kühlmantel abgeführten Wärme konstant zu halten, wird durch den Regler die Kühlmanteltemperatur $T_{j,0}$ abgesenkt (Abb. 24.), wobei sich die Temperaturschwingungen innerhalb eines Toleranzbandes von ± 0.02 K befinden. Die Regelgröße T_j bleibt dabei über den gesamten Zeitraum in einem Toleranzband von ± 0.01 K nahezu konstant.

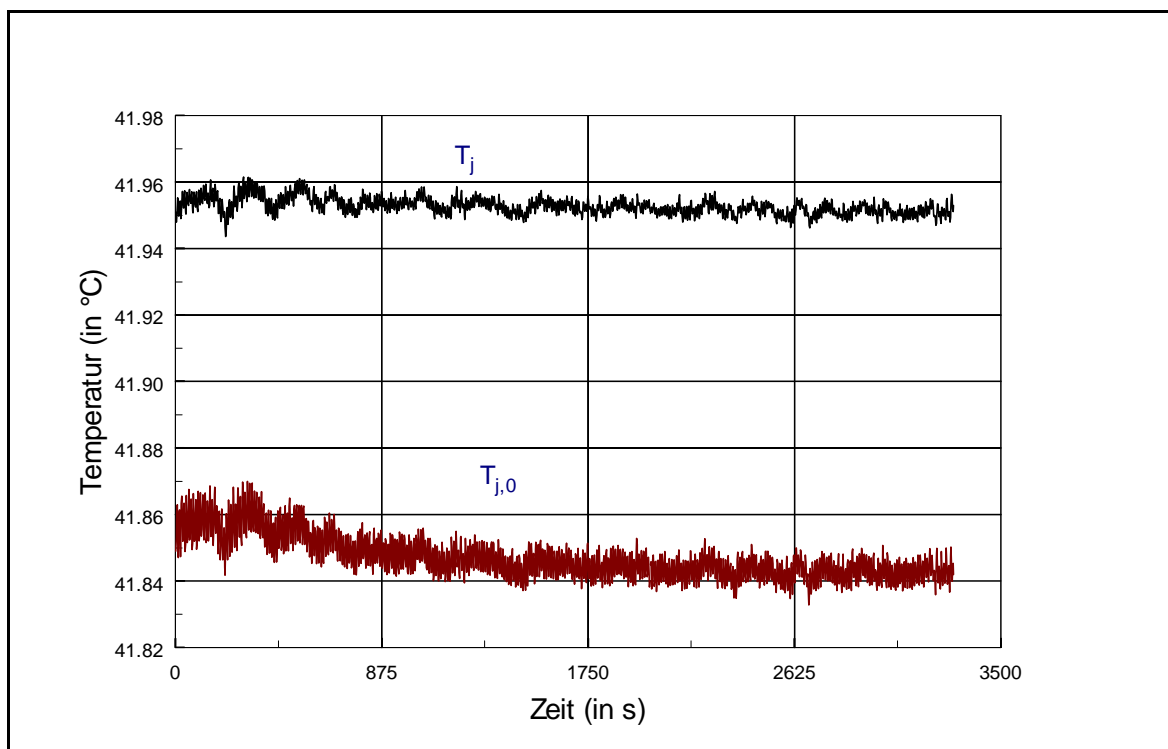


Abb. 24. T_j und $T_{j,0}$ bei einem Sprung in der Heizleistung q_{comp} um 5 Watt nach 300 s

Zur besseren Veranschaulichung wird der Betrag der Sollwertabweichung der Mantelausgangstemperatur $|T_j - T_{j,soll}|$ in Abb. 25. dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Störung durch den Sprung in der Heizleistung der Kompensationsheizung keine signifikanten Auswirkungen auf den Verlauf von T_j besitzt. Die mittlere Sollwertabweichung beträgt 0.002 K, was gegenüber der in [27, 32] angegebenen Sollwertabweichung in T_j von 0.023 K eine Verbesserung bedeutet. Zu erklären ist dieses unter anderem durch die bereits in Kap. 3.2.3 beschriebenen verbesserten Konstruktionsmerkmale des Kühlkreislaufts: Die ungleichmäßige Wärmedissipation durch eine Zusatzpumpe entfällt, zudem wird durch den speziell konstruierten Einsatz im Einlaßstutzen des Kühlmantels eine bessere Durchmischung erreicht, was die Regelbarkeit vermutlich positiv beeinflusst[33].

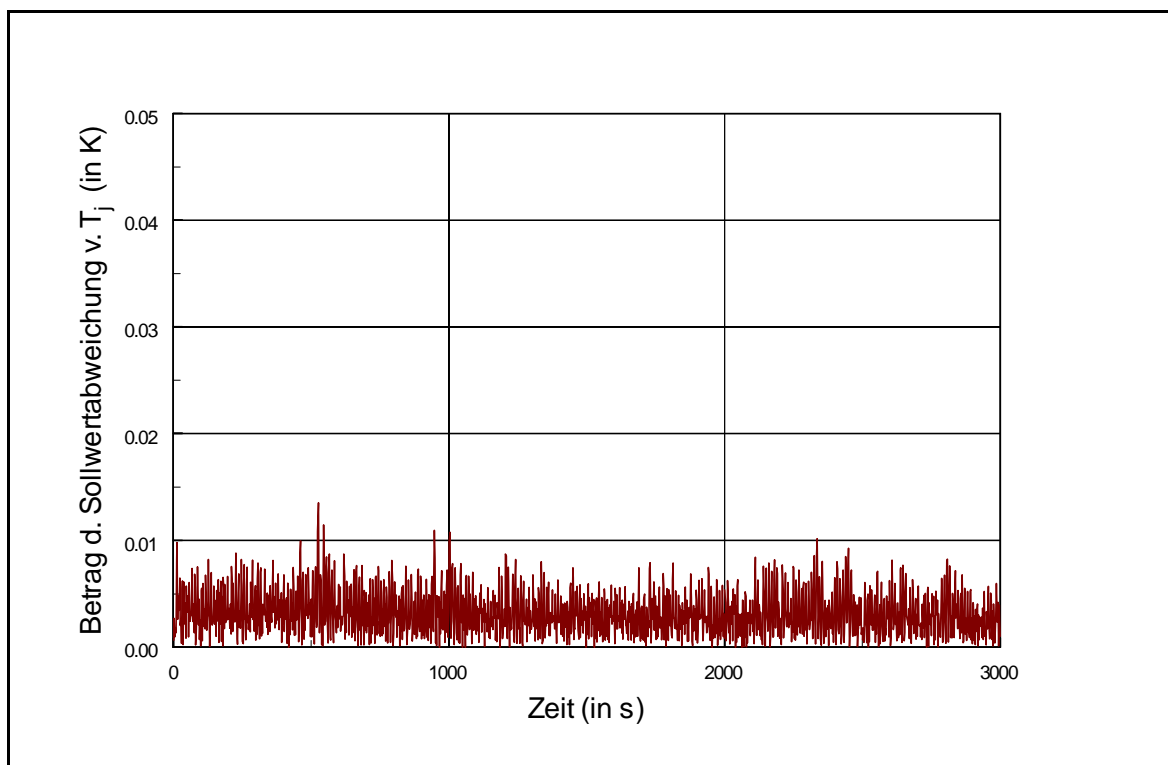


Abb. 25. Betrag der Sollwertabweichung in T_j bei einem Sprung in der Heizleistung q_{comp} um 5 Watt nach 300 s

4.2 Verweilzeitverhalten im Kühlmantel ^[33]

Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens im Kühlmantel wurden Verweilzeitverteilungsmessungen durchgeführt. Als Spurstoff für quantitative Messungen wurde eine kleine Menge gesättigter KCl-Lösung als Elektrolyt verwendet, der ca. 20 Sekunden nach Versuchsbeginn stoßartig in den Einlaßstutzen des Kühlmantels injiziert wurde. Am Auslaßstutzen wurde die Leitfähigkeit alle 0.1 Sekunden erfaßt, an einen PC übermittelt und abgespeichert. Der Massefluß des durch den Mantel strömenden Wassers betrug bei allen Versuchen 260 kg/h. Um das Verweilzeitverhalten im Kühlmantel auch optisch darstellen zu können, wurden Videoaufzeichnungen von Messungen mit einem Farbstoff als Spurstoff durchgeführt.

Die quantitativen Messungen zeigen, daß das Verweilzeitspektrum des Kühlmantels im Vergleich zu dem des idealen Rührkessels (KIK) durch eine Kurzschlußströmung zwischen Kühlmantelein- und -ausgang geprägt ist (Abb. 26.), wodurch eine Wärmebilanzierung nach (Gl. 29) fehlerbehaftet ist.

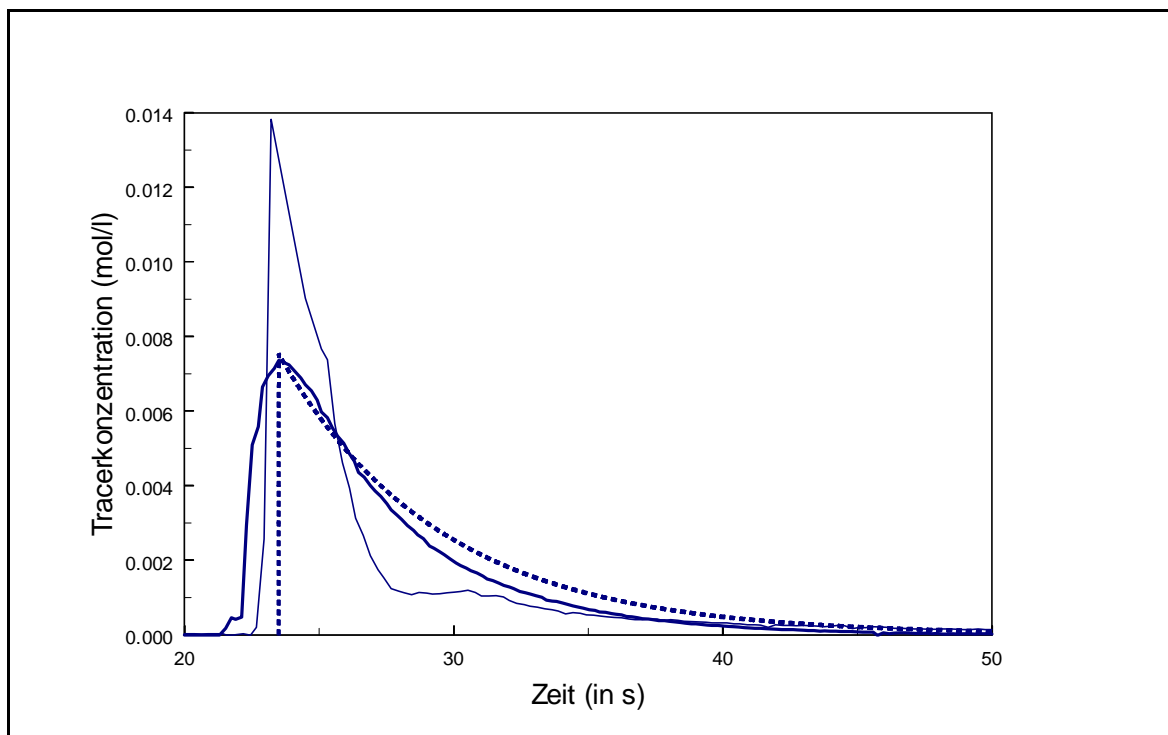


Abb. 26. Verweilzeitspektrum des Kühlmantels (Aufnahme der Stoßmarkierung bei $t = 20$ s, --- KIK, — Kühlmantel, ---- Kühlmantel mit Einbau)

In Videoaufzeichnungen (Spurstoff: KMnO_4 -Lösung) lassen sich qualitativ sowohl Totzonen als auch das angesprochene Kurzschlußverhalten deutlich erkennen. Ein Großteil des eingebrachten Tracers wird spiralförmig um den inneren Reaktor herumgeführt und gelangt dann sofort zum Mantelaustritt (Kanalbildung). Die verbleibende Tracermenge wird im Doppelmantel durchmischt. Im Bodenbereich ist eine Totzone zu beobachten. Von einer idealen Durchmischung kann also keinesfalls ausgegangen werden.

Versuche mit einem speziell konstruierten Einsatz aus Teflon, der in den Einlaßstutzen des Kühlmantels eingebaut wurde, ergaben eine starke Anpassung des Kühlmantels an das Verweilzeitverhalten eines KIK (Abb. 26.). Das Verweilzeitspektrum zeigt qualitativ und quantitativ eine deutliche Verringerung des Kurzschlußstromes und eine hohe Übereinstimmung bezüglich Form und Amplitude mit dem Verweilzeitspektrum eines KIK. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in Tab. 4. dargestellt.

Tab. 4. Quantitative Ergebnisse der Verweilzeitmessungen am Kühlmantel (vgl. Abb. 27)

	τ (s)	<i>Max. Tracerkonz.</i> (mmol/l)	σ (s)
Kühlmantel	7.52	13.8	5.47
Kühlmantel mit Einbau	6.09	7.4	4.64
KIK	6.3	7.5	5.9

Videoaufnahmen bestätigen die Ergebnisse und zeigen eine nahezu vollständige Eliminierung der Kanalbildung und der Totzonen bei gleichzeitiger sehr guter Durchmischung mit hohen Turbulenzen.

4.3 Berücksichtigung des Akkumulationsterms für die Reaktorwand

Während einer reaktionskalorimetrischen Messung kann sich der reaktionsseitige Wärmeübergangskoeffizient α_r ändern. Dieses bewirkt eine Änderung des Temperaturprofils in der Wand, durch die der Wärmetransport vom Reaktionsraum in den Kühlmantel stattfindet. Mittels einer Simulationsrechnung soll abgeschätzt werden, ob ein Wärmæakkumulationsterm für die Reaktorwand $q_{accu,w}$ in der Wärmebilanzierung nach (Gl. 31) berücksichtigt werden muß. Dabei wird angenommen, daß sich α_r im Verlauf einer Messung von 2000 auf 100 W/m²K verringert.

Die Wärmebilanz der Reaktorwand im instationären Zustand wird durch die FOURIERSche Wärmeleitungsgleichung (Gl. 11) beschrieben.

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} \quad (11)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen sind:

$$\begin{aligned} t = 0 : T_w &= T_w(0) \\ x = 0 : \alpha_r (T_r - T_{w,x}) &= -\lambda_w \cdot \frac{\partial T_{w,x}}{\partial x} \\ x = \delta_w : \alpha_k (T_{w,x} - T_k) &= -\lambda_w \cdot \frac{\partial T_{w,x}}{\partial x} \end{aligned}$$

Die Lösung der partiellen Differentialgleichung (Gl.11) erfolgt numerisch unter Verwendung einer finiten Volumenmethode nach PATANKAR [47]. Dabei wurden folgende realistische Annahmen getroffen: Der mantelseitige Wärmeübergangskoeffizient wird nach [48] abgeschätzt ($\alpha_j = 2301$ W/m²K) und als konstant angenommen, ebenso $T_r = 50$ °C und $T_j = T_{j,0} = 42$ °C. Als Wärmeträgermedium und zur Reaktorbefüllung wird Wasser verwendet. Die Dicke der Glaswand δ_w beträgt 9 mm, als Stoffdaten werden verwendet: $\rho = 2500$ kg/m³, $c_p = 800$ J/kgK, $\lambda = 1.047$ W/mK.

Der zeitliche Verlauf von α_r wird nach [49] angenähert exponentiell angenommen (Abb. 27.). Ein beobachteter schlagartiger Abfall von α_r bei $Re_r \approx 200$ [49] bleibt unberücksichtigt, da in der vorliegenden Arbeit nur eine Abschätzung erfolgen soll.

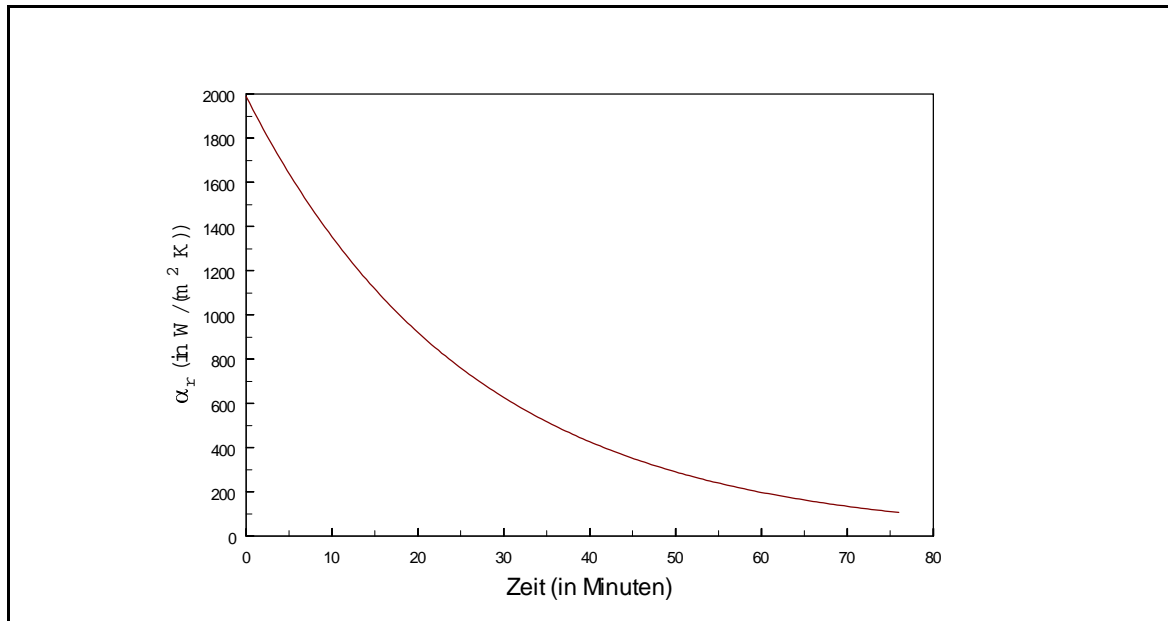


Abb. 27. Für die Simulationsrechnung angenommener zeitlicher Verlauf von α_r

Die Simulationsrechnung liefert die Temperaturverläufe in der Reaktorwand. In Abb. 28. sind exemplarisch die Verläufe am Anfang der Messung, nach 20, 40, 60 und 68 Minuten und am Ende der Messung dargestellt. Dabei stellt $x_w = 0$ die Reaktionswandseite und $x_w = 1$ die Kühlmedienwandseite dar.

Mit zunehmender Versuchszeit und abnehmendem α_r sinkt die reaktionsseitige Temperatur an der Wand ($x_w = 0$). Damit verschieben sich die Temperaturverläufe zu kleineren Temperaturen, wobei sich die Abstände dazwischen zunehmend vergrößern.

Die in der Reaktorwand im Verlauf des Versuches akkumulierte Wärmemenge $Q_{\text{accu},w}$ wird analog zu (Gl. 5) unter Berücksichtigung der sich ändernden Temperaturverläufe in der Wand bestimmt. Die Auftragung von $Q_{\text{accu},w}$ gegen α_r in Abb. 29. zeigt, daß bei einer Änderung von α_r von 2000 auf ca. 500 $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$ eine Wärmemenge von ca. 400 J bei der Auswertung einer reaktionskalorimetrischen Messung zu berücksichtigen wäre. Bei einer weiteren Verringerung von α_r auf 100 $\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$ nimmt die zu berücksichtigende Wärmemenge stark zu, so daß sich in der Simulation unter Versuchsbedingungen eine Gesamtwärmemenge $Q_{\text{accu},w}$ von ca. 1.3 kJ in der Reaktorwand akkumuliert. Da die im gesamten Versuchsverlauf übertragene Wärmemenge ca. 120 kJ beträgt, läge der Fehler in der Größenordnung von 1 %, wenn die akkumulierte Wärme nicht berücksichtigt würde.

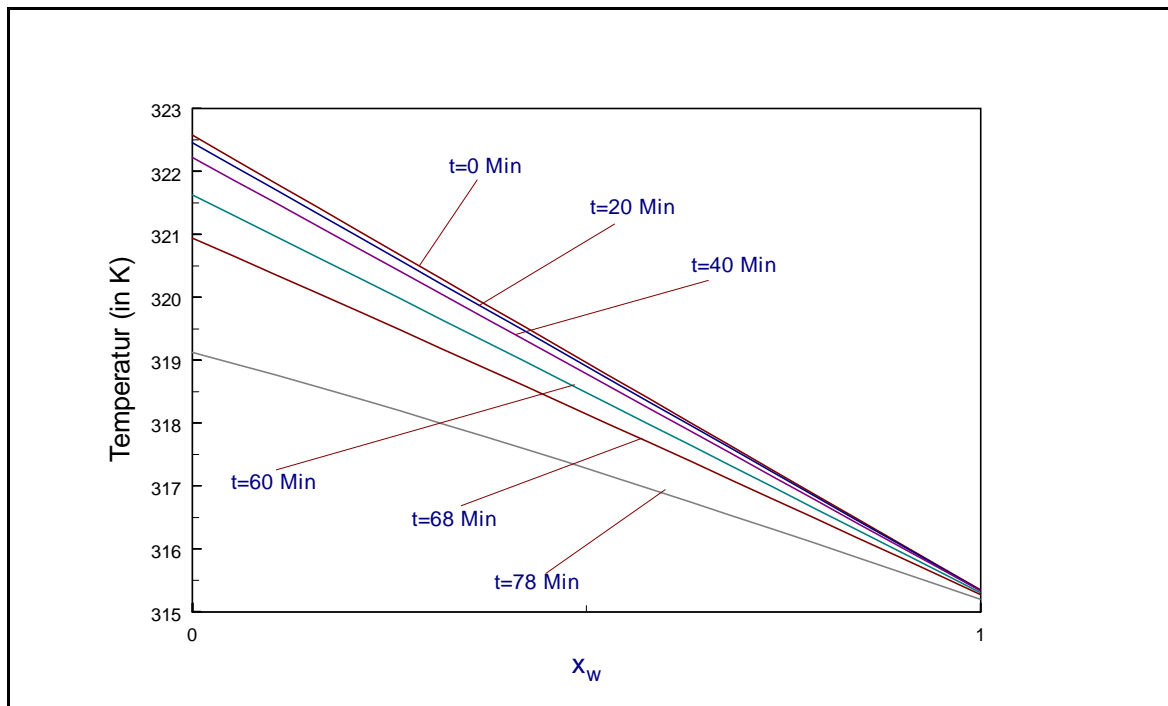


Abb. 28. Temperaturverläufe in der Reaktorwand bei einer Änderung von α_r von 2000 auf 100 W/(m²K) innerhalb von 78 Minuten ($T_j = T_{j,0}$)

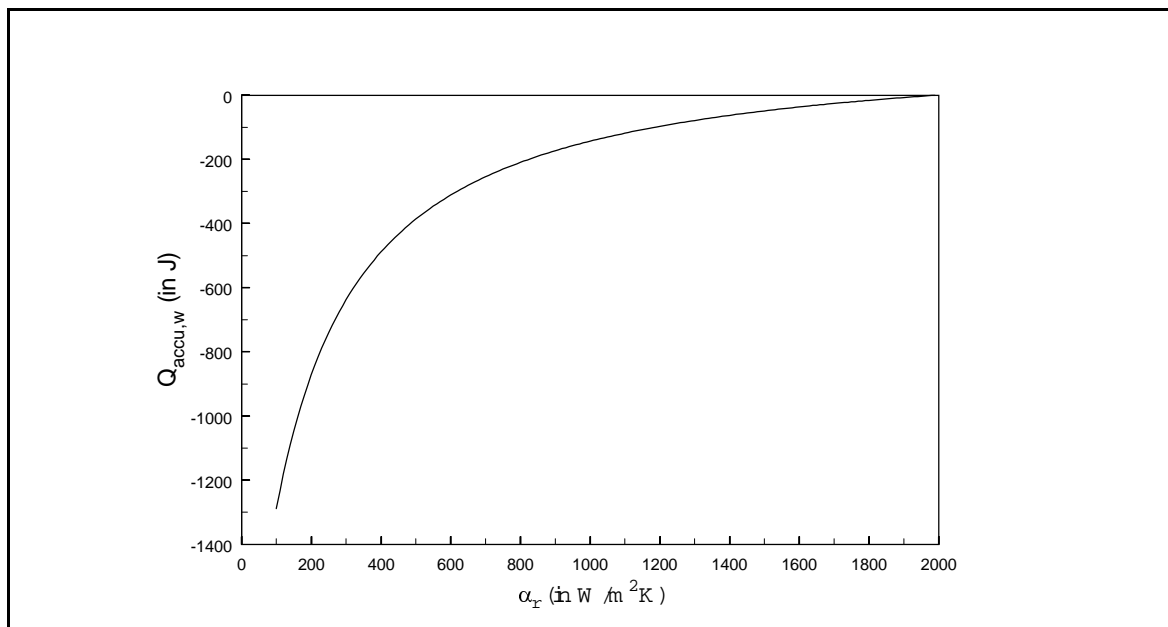


Abb. 29. In der Reaktorwand akkumulierte Wärmemenge $Q_{accu,w}$ bei einer Änderung von α_r von 2000 auf 100 W/(m²K) innerhalb von 78 Minuten ($T_j = T_{j,0}$)

In einer weiteren Simulationsrechnung soll ferner abgeschätzt werden, ob eine Temperaturverteilung im Kühlmantel ($T_j \neq T_{j,0}$) einen Einfluß auf $Q_{accu,w}$ hat. Dabei wird der Reaktor zwischen dem Ein- und Auslaßstutzen des Kühlmantels als umströmter Zylinder betrachtet und der Kühlmantelspalt als ideales Strömungsröhr bilanziert (Gl. 35). Im Querschnitt senkrecht zur angenommenen Strömungsrichtung soll jeweils die gleiche Temperatur $T_{j,z}$ herrschen. Die Richtung der angenommenen Strömung im Kühlmantel und damit die Richtung des Temperaturgradienten ist in Abb. 30. dargestellt.

$$\frac{dT_{j,z}}{dz} = -\frac{F}{V_j} \cdot h \cdot (T_{j,z} - T_r) \cdot \frac{S}{(\dot{m} \cdot c_p)_j} \quad (35)$$

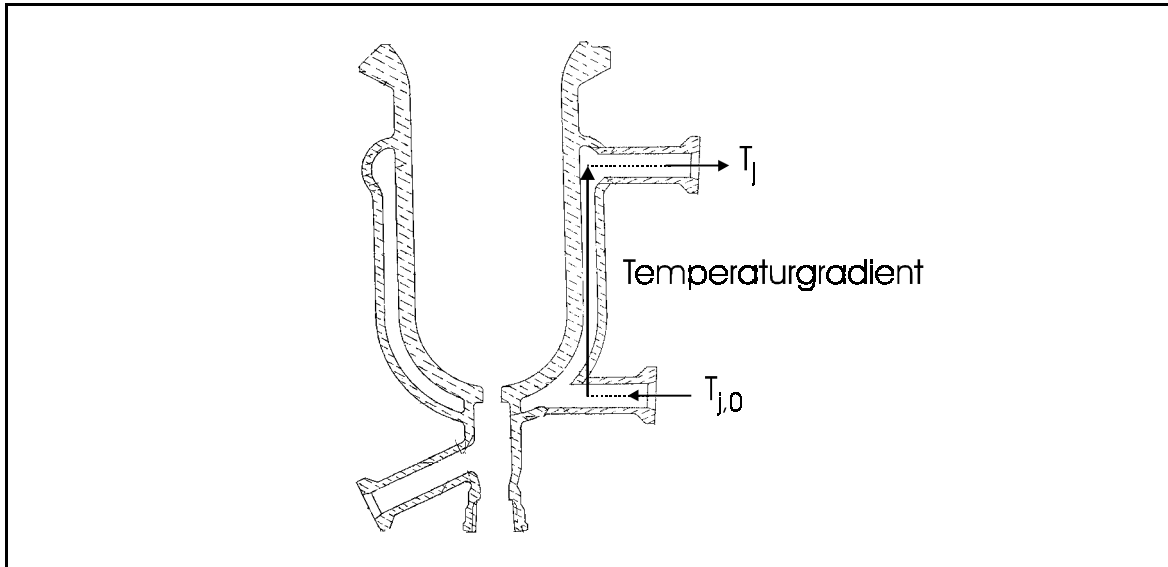


Abb. 30. Postulierte Richtung des Temperaturgradienten im Kühlmantel

Die Simulationsrechnung unter Berücksichtigung eines Temperaturprofils im Kühlmantel (Gl. 35) ergibt Temperaturverläufe in der Reaktorwand, die qualitativ denen in Abb. 27. ähneln. Auch der Verlauf der Wärmemenge $Q_{accu,w}$ in Abhängigkeit zu α_r ähnelt dem in Abb. 29. Die prozentuale Abweichung zwischen $Q_{accu,w} (T_j = T_{j,0})$ und $Q_{accu,w} (T_j \neq T_{j,0})$ ist in Abb. 31. dargestellt. Sie steigt in Richtung sinkender α_r -Werte an und beträgt maximal 0.28 %.

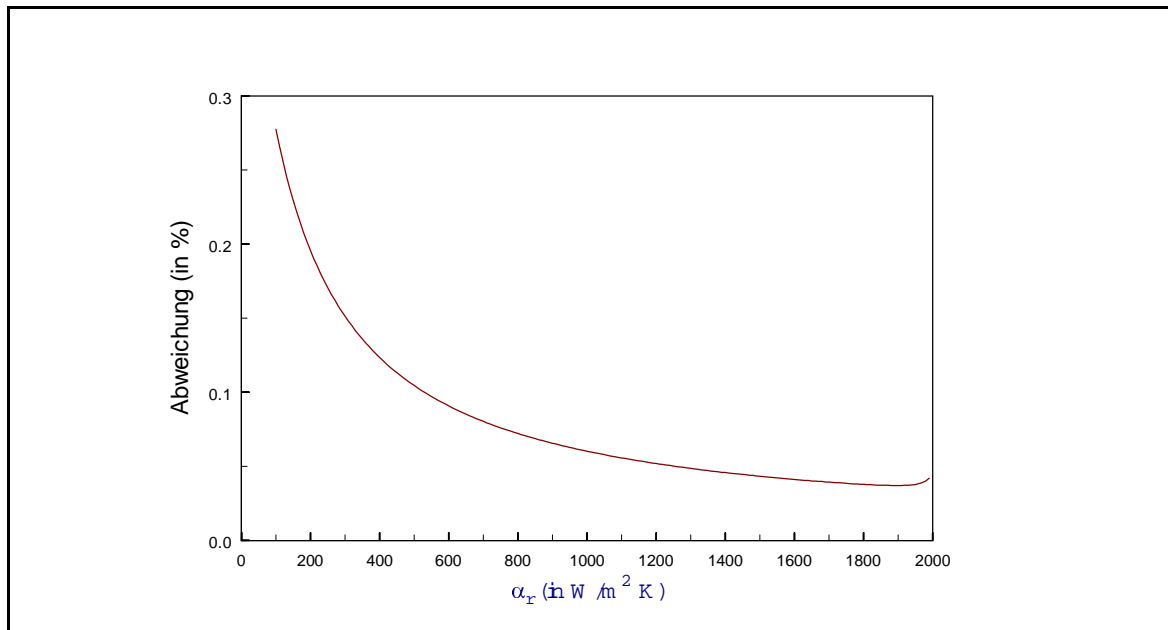


Abb. 31. Abweichung (in %) zwischen $Q_{accu,w} (T_j = T_{j,0})$ und $Q_{accu,w} (T_j \neq T_{j,0})$

Bei der Annahme eines Temperaturprofils im Kühlmantel ist theoretisch zusätzlich eine Wärmeakkumulation im Kühlmantel zu berücksichtigen, wenn sich das Temperaturprofil im Verlauf einer Reaktion beispielsweise durch eine Viskositätszunahme im Reaktor (s.o.) oder eine Füllstandserhöhung ändert. Für die durchgeführte Simulationsrechnung unter Berücksichtigung eines Temperaturprofils im Kühlmantel ergibt sich jedoch eine im Kühlmantel akkumulierte Wärmemenge von lediglich 27J.

Die Simulationsrechnungen zeigen, daß bei der Auswertung reaktionkalorimetrischer Messungen prinzipiell die in der Reaktorwand akkumulierte Wärme $Q_{accu,w}$ berücksichtigt werden sollte, sofern ein Glasreaktor verwendet wird und eine starke Änderung von α_r zu beobachten ist, wie z. B. bei Polymerisationsreaktionen durch Viskositätszunahme. In diesem Fall muß die Auswertung einer Messung instationär erfolgen.

Ein Temperaturprofil im Kühlmantel besitzt nur einen geringen Einfluß auf $Q_{accu,w}$, erfordert jedoch bei Änderung des Profils im Reaktionsverlauf eine Abschätzung der im Kühlmantel akkumulierten Wärme für die jeweiligen Reaktionsbedingungen. Im hier verwendeten Kühlmantel ist jedoch von einer sehr guten Durchmischung auszugehen (Kap. 4.2), so daß eine Wärmeakkumulation im Kühlmantel nicht berücksichtigt werden muß.

4.4 Elektrische Kalibrierung

4.4.1 Messungen mit Wasser als Reaktorbefüllung

Um die Einsatzfähigkeit des vorgestellten Reaktionskalorimeters zu überprüfen, werden Kalibriermessungen mit Wasser als Reaktorbefüllung ($T_r = 50\text{ °C}$) und als Wärmeträgermedium ($T_j = 42\text{ °C}$) durchgeführt. Dabei wird zuerst die Bilanzierung nach (Gl. 31) ohne Leistungseintrag durch eine chemische Reaktion ($q_r = 0$) überprüft.

Zu diesem Zweck werden im Reaktionsraum ca. 400 ml Wasser vorgelegt und weitere 200 ml Wasser in einem Zeitraum von 16 Minuten mit konstanter Dosierate von 12 ml/min zudosiert. Die Dosierung startet bei $t = 930\text{ s}$ und endet bei $t = 1900\text{ s}$. In Abb. 32. sind die Temperaturverläufe von T_r , T_j und $T_{j,0}$ dargestellt. Die Reaktortemperatur T_r wird auf $T_{r,soll} = 50\text{ °C}$ geregelt und schwingt um diesen Wert in einem Toleranzband von $\pm 0.004\text{ K}$. Lediglich zu Beginn und am Ende der Dosierung werden Abweichungen bis zu $\pm 0.1\text{ K}$ für die Dauer von jeweils 20 s beobachtet.

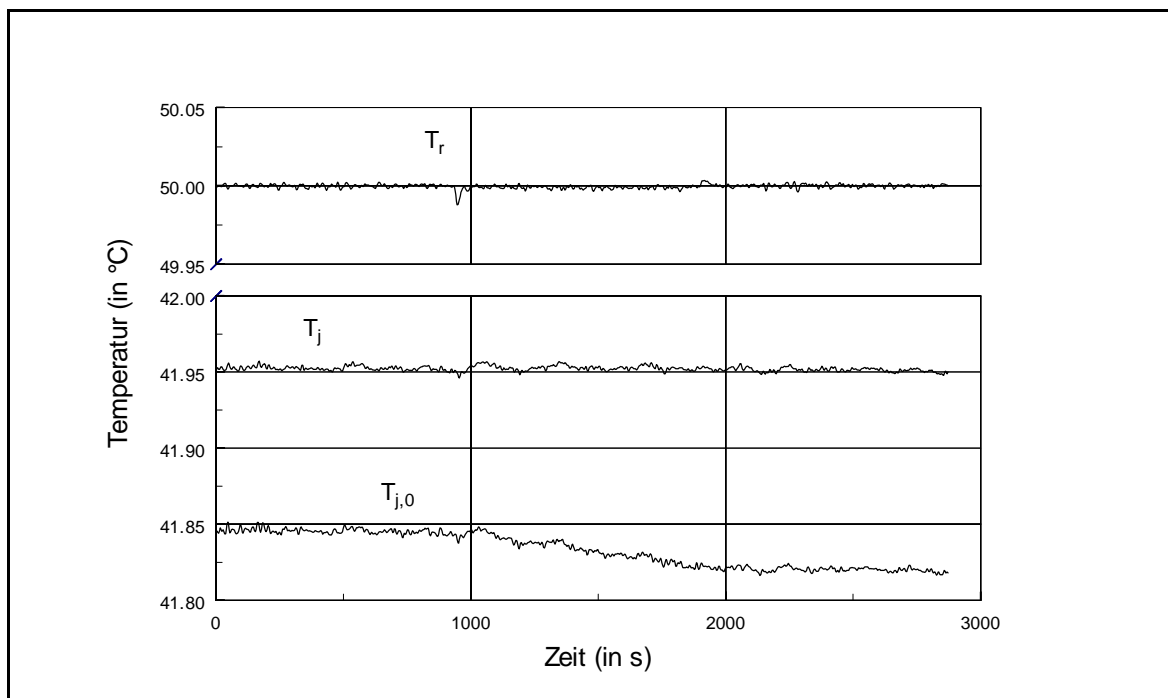


Abb. 32. Temperaturverläufe bei Dosierung von 200 ml Wasser über einen Zeitraum von 16 Minuten. Start der Dosierung $t = 930\text{ s}$

Die Temperatur am Kühlmantelausgang T_j wird ebenfalls auf konstante Temperatur geregelt und schwingt im Verlauf der Messung in einem Toleranzband von ± 0.005 K. Die Temperatur am Kühlmanteleingang $T_{j,0}$ wird im Verlauf der Dosierung von der Regelung abgesenkt, da sich durch eine Erhöhung des Füllstandes auch die Wärmeaustauschfläche F und damit bei konstantem T_r die in den Mantel abgeführte Wärme q_j erhöht.

Die zur Bestimmung von q_r nach (Gl. 31) benötigten Terme q_{comp} , q_j und q_{dos} werden nach (Gl. 7, 29, 30) ermittelt und sind in Abb. 33. dargestellt. Vor Beginn und nach Beendigung der Dosierung nehmen die Terme einen stationären Zustand ein, wobei q_{comp} mit ± 0.5 Watt und q_j mit ± 1 Watt um einen stationären Mittelwert schwingt. Der Beginn des Dosiervorgangs ist gekennzeichnet durch einen Sprung in der Heizleistung q_{comp} , da die eingetragene Leistung q_{dos} kompensiert werden muß, um T_r konstant zu halten. Im Verlauf der Dosierung steigen sowohl q_{comp} als auch q_j stetig an, da sich die Wärmeaustauschfläche F kontinuierlich erhöht. Trotz der in Kap. 3.2.2 vorgestellten Dosiervorrichtung ist T_{dos} im Mittel um 0.6 K kleiner als T_r , so daß q_{dos} in der Wärmebilanz (Gl. 31) berücksichtigt werden muß.

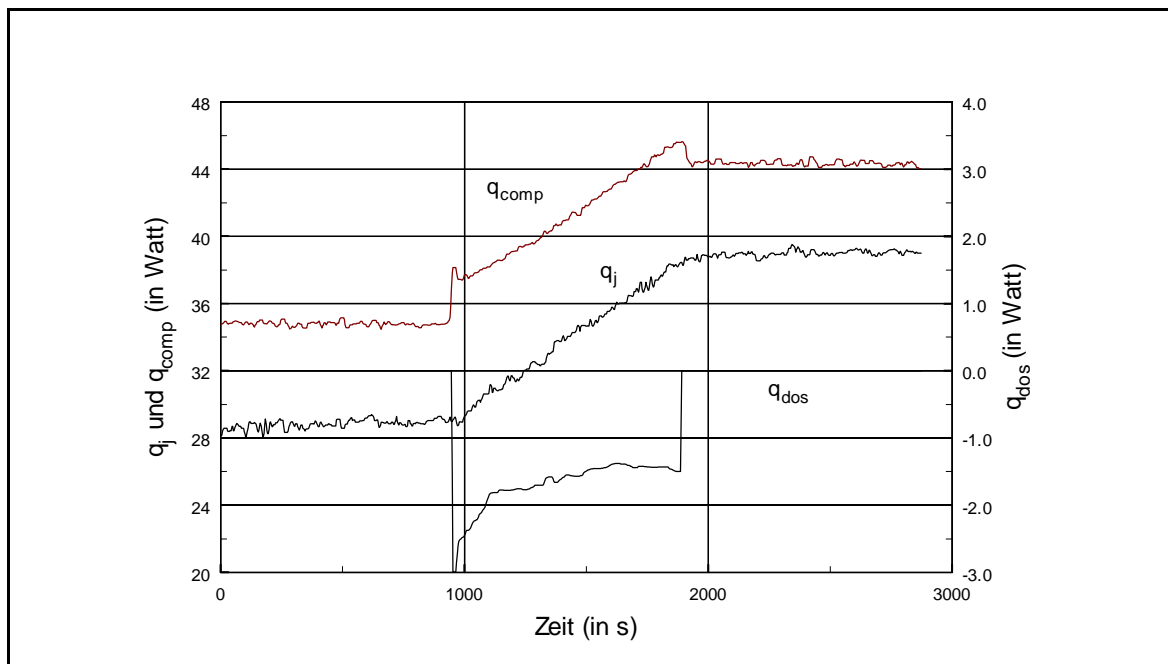


Abb. 33. Leistung der Kompensationsheizung q_{comp} , in den Mantel abgeführte Leistung q_j und durch Dosierung eingetragene Leistung q_{dos} im Verlauf des Dosierversuchs

Die nach (Gl. 29) ermittelte Wärmeproduktionsrate q_r (Abb. 34) muß im Mittel den Wert Null annehmen, da keine Reaktion stattgefunden hat, und alle sonstigen Terme in der Wärmebilanz berücksichtigt worden sind. Tatsächlich jedoch liegt der Mittelwert von q_r bei -0.04 Watt mit einer Standardabweichung von 0.33 Watt. Die deutlich sichtbaren negativen Abweichungen in q_r bei $t = 935$ s und $t = 1900$ s (Abb. 34.) markieren den Beginn und das Ende des Dosiervorgangs und ergeben sich durch eine zwar geringe, jedoch vorhandene Trägheit der Regelung von T_r .

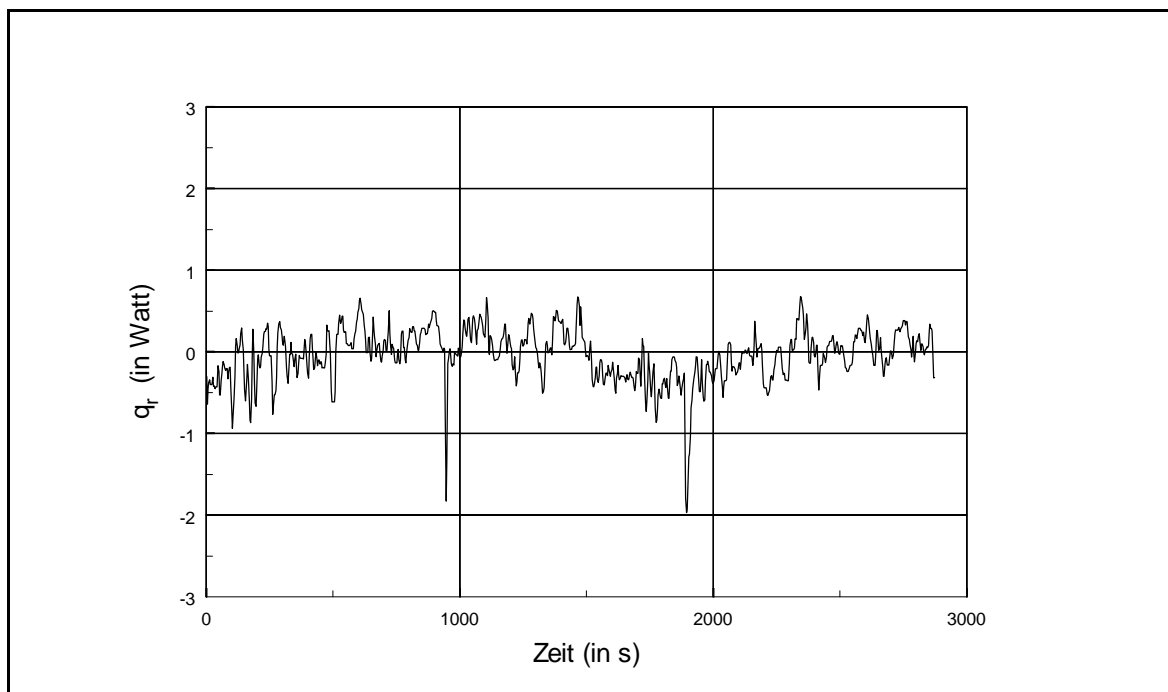


Abb. 34. Wärmeproduktionsrate q_r im Verlauf des Dosierversuchs

Die im Verlauf der Messung freigesetzte Reaktionswärme Q_r wird durch numerische Integration der Wärmeproduktionsrate q_r nach der Trapez-Regel in MATLAB [50] unter Berücksichtigung aller Werte erhalten. Theoretisch muß Q_r in dieser Messung den Wert Null annehmen (s.o.). Die numerische Integration liefert jedoch einen Wert von -101.3 J, was durch eine unvollständige Erfassung von q_{dos} und Meßfehler zu erklären ist. Bei einer im Verlauf der Dosierung gesamten übertragenen Wärmemenge von ca. 40 kJ bedeutet dieses lediglich einen Fehler von 0.26%.

Die Filterung der Meßwerte erfolgt mit einem Butterworth-Tiefpaßfilter [37], mit dem die Rauschanteile entfernt werden (vgl. Kap. 3.3 und Anhang C). Die Leistungsspektren aller Meßwerte zeigen, daß lediglich die erfaßten Temperaturen am Kühlmantelein- und -auslaß $T_{j,o}$ und T_j zu filternde Rauschanteile enthalten. Alle anderen erfaßten Meßgrößen gehen aufgrund eines sehr geringen Rauschanteils ungefiltert in die Auswertung ein. Abb. 35. zeigt beispielhaft die ungefilterten und gefilterten Meßwerte der Manteltemperatur T_j .

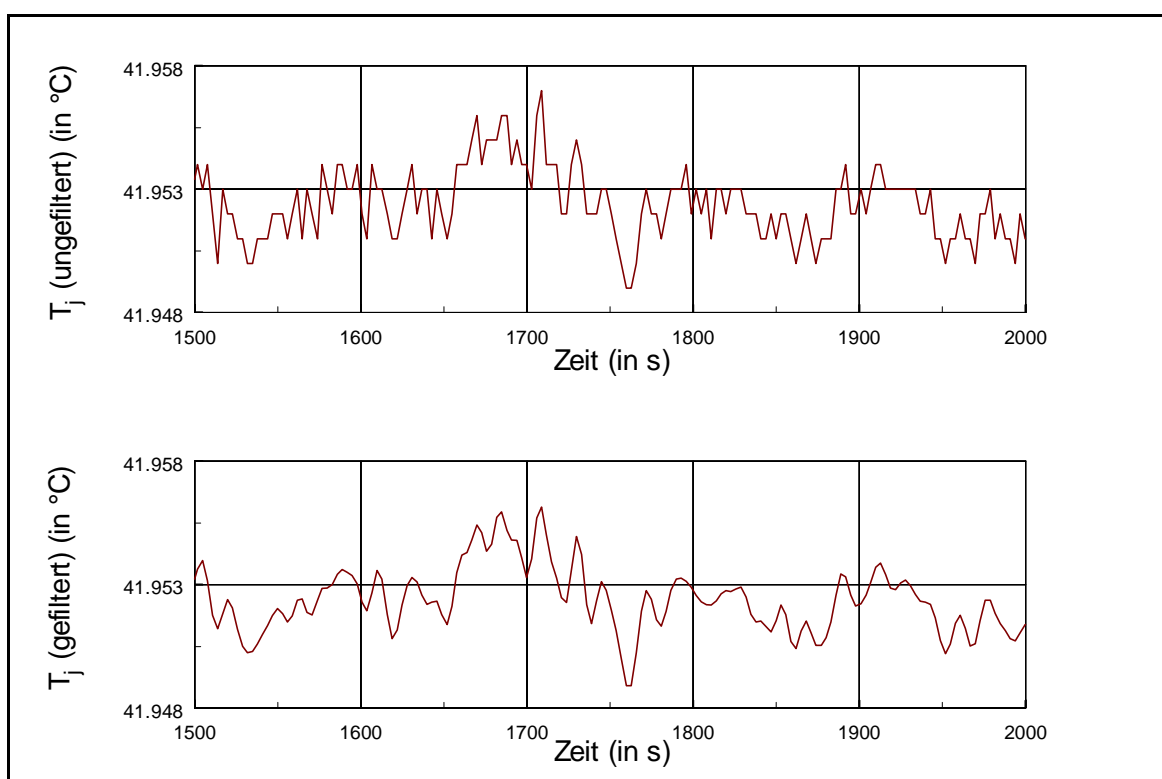


Abb. 35. Filterung von T_j mit einem Butterworth-Tiefpassfilter

Zur Überprüfung der Güte der Regelung von T_r wird der oben beschriebene Versuch um ein Signal erweitert, das von der im Reaktionsraum installierten Kalibrierheizung abgegeben wird. Dieses Signal q_{cal} soll die Zielgröße einer reaktionskalorimetrischen Messung, die Wärmeproduktionsrate q_r einer chemischen Reaktion (Gl. 31), simulieren. In einer qualitativen und quantitativen Auswertung soll das aufgeprägte Signal q_{cal} mit dem durch (Gl. 31) ermittelten Signal q_r verglichen werden.

Als Signal für q_{cal} (Abb. 36) wurde eine zeitlich veränderliche Funktion gewählt. Bei $t = 974$ s erfolgt ein Sprung von 0 auf 14.3 Watt, dann erhöht sich die Heizleistung über einen Zeitraum von 1000s linear auf 19 Watt. Bei $t = 1974$ s wird die Heizleistung sprungartig auf 0 Watt reduziert. Im gleichen Zeitraum werden 200 ml Wasser zudosiert (s.o.).

Die aus (Gl. 31.) erhaltene Wärmeproduktionsrate q_r zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Signal der Kalibrierheizung q_{cal} (Abb. 36.). Lediglich am Anfang und am Ende des Signalsprunges von q_{cal} sind in q_r für kurze Zeit (ca. 20 s) Über- bzw. Unterschwingungen zu beobachten, die durch die geringe, jedoch vorhandene Trägheit der Regelung von T_r durch die Kompensationsheizung zu erklären sind. Insgesamt jedoch zeigt q_r eine sehr hohe dynamische Übereinstimmung mit q_{cal} . Die Integration der beiden Wärmeproduktionsraten ergibt eine Abweichung von 149.2 J (0.89%) zwischen der aufgegebenen Wärmemenge $Q_{cal} = 16.73$ kJ und der gemessenen Wärmemenge $Q_r = 16.58$ kJ.

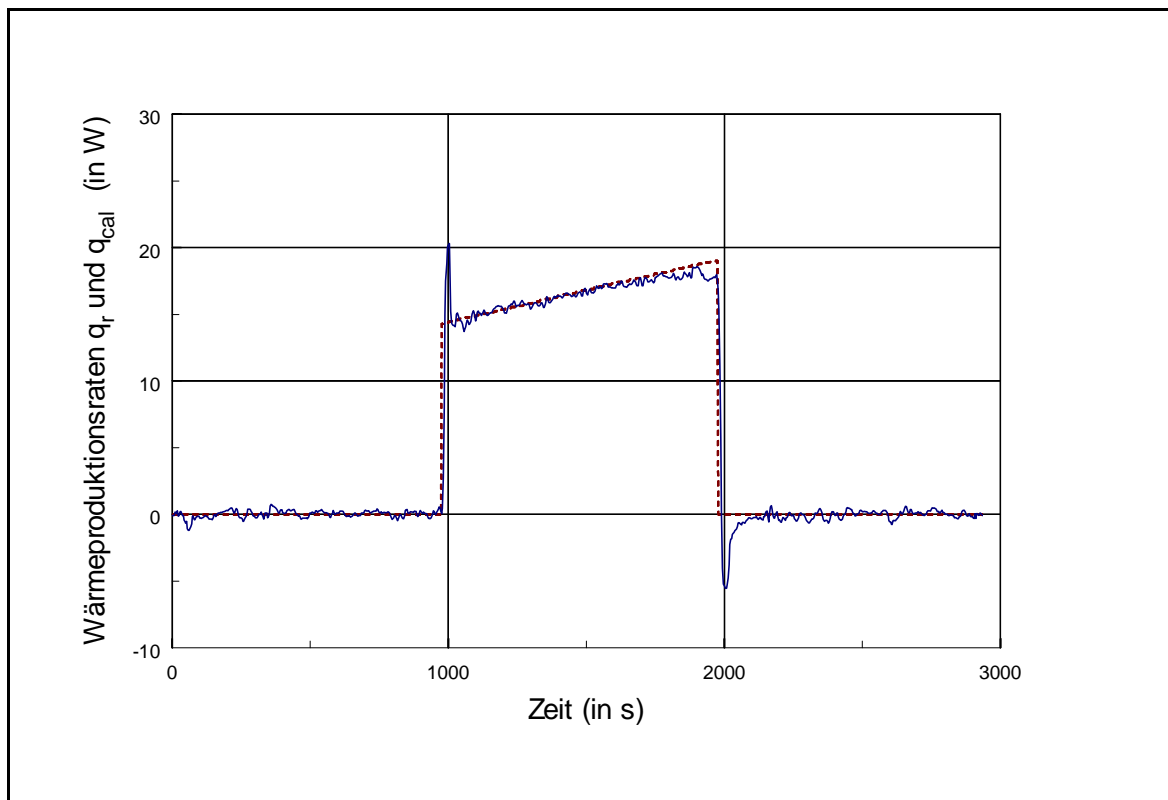


Abb. 36. ---- Wärmeproduktionsrate der Kalibrierheizung q_{cal}
 — gemessene Wärmeproduktionsrate q_r

Der Beginn und das Ende des Signalsprunges in q_{cal} sind deutlich im zeitlichen Verlauf der Reaktortemperatur T_r (Abb. 37.) zu beobachten. Jeweils für ca. 30 s befindet sich T_r außerhalb des Toleranzbereichs um den Sollwert (± 0.01 K) mit einer maximalen Abweichung von ± 0.07 K. Die Zeit, die sich T_r außerhalb des Toleranzbereiches (± 0.01 K) befindet, wird nachfolgend als „Ausregelzeit“ bezeichnet.

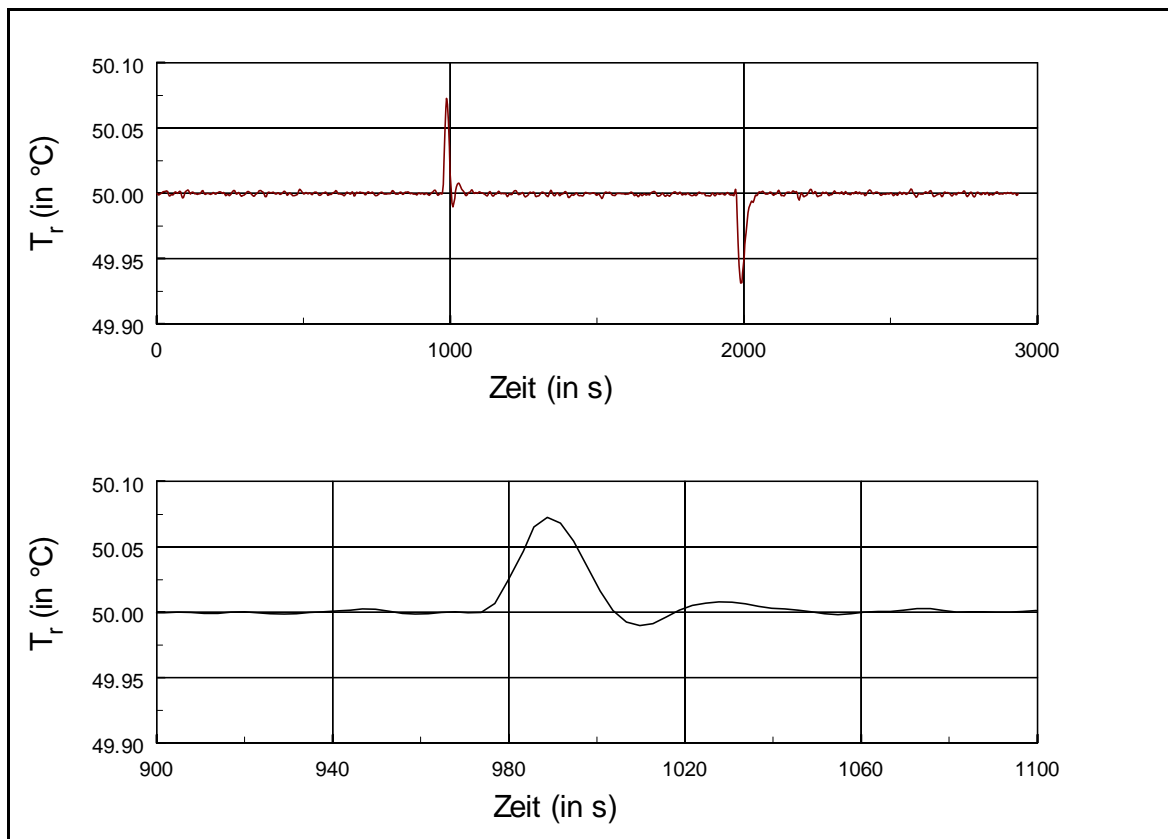


Abb. 37. Zeitlicher Verlauf von T_r über die gesamte Messung (obere Darstellung) und detailliert zu Beginn des Sprunges in q_{cal} (untere Darstellung)

Im Verlauf von zu untersuchenden Reaktionen ist häufig eine Änderung des Wärmedurchgangskoeffizienten h zu beobachten. Ein Vorteil des hier vorgestellten Reaktionskalorimeters besteht darin, daß der Wärmedurchgangswert hF „online“ direkt aus der Messung der Differenz zwischen der Reaktortemperatur T_r und der Kühlmedientemperatur T_j und der Wärmebilanz des Kühlmantels (Gl. 36) oder der Wärmebilanz des Reaktors (Gl. 37) erhalten werden kann (vgl. Gl. 4, 19, 31).

$$hF = \frac{q_j}{T_r - T_j} \quad (36)$$

$$hF = \frac{q_r + q_{comp} + q_{sec} + q_{dos}}{T_r - T_j} \quad (37)$$

Ist die Wärmeaustauschfläche F bekannt, so kann aus hF direkt der Wärmedurchgangskoeffizient h ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, daß sich die Wärmeaustauschfläche im Verlauf einer Dosierung ändert.

Abb. 38. zeigt die Zunahme der Wärmeaustauschfläche F und die Änderung des Wärmedurchgangswertes hF . Ab dem Einsetzen der Dosierung bei $t = 1000$ s steigt die Wärmeaustauschfläche von einem Wert von 219 cm^2 linear auf einen Endwert von 324 cm^2 bei $t = 1975$ s an. Im selben Zeitraum ist auch eine Zunahme des Wärmedurchgangswertes hF zu beobachten.

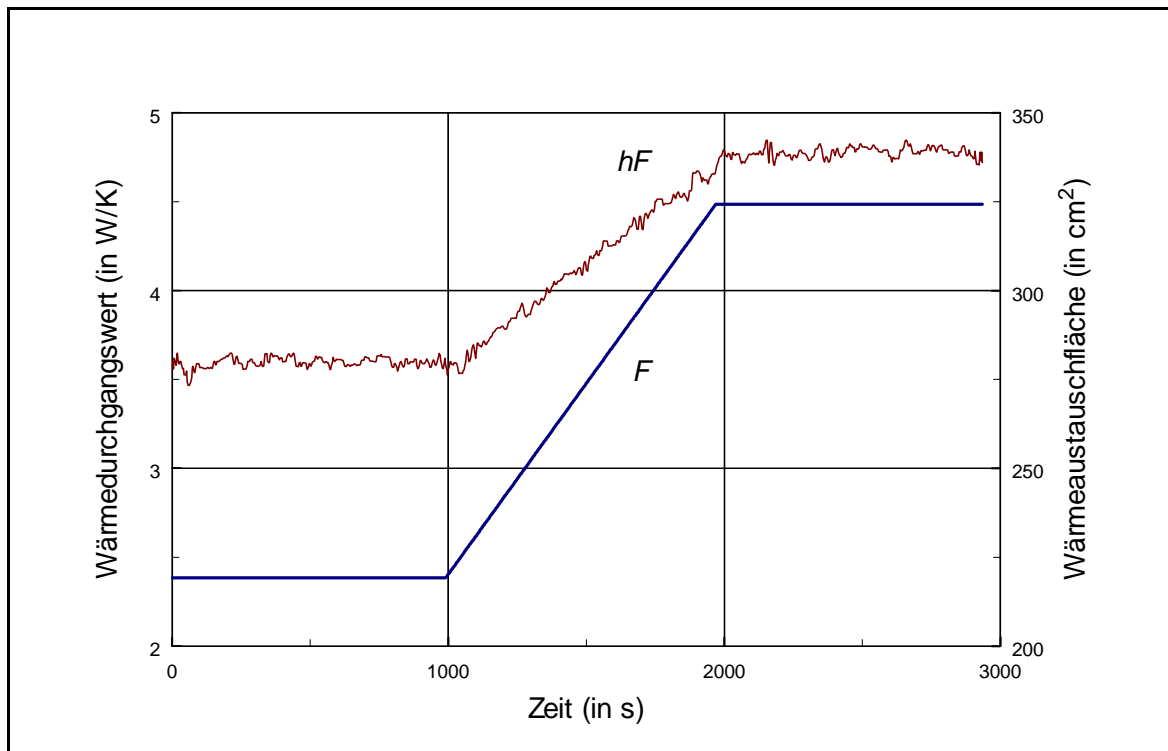


Abb. 38. Wärmedurchgangswert hF und Wärmeaustauschfläche F im Verlauf des Versuches

Der Verlauf des aus hF und F ermittelten Wärmedurchgangskoeffizienten h ist in Abb. 39. dargestellt. Im Verlauf der Dosierung ist ein linearer Abfall von $164 \text{ W/m}^2\text{K}$ auf $147 \text{ W/m}^2\text{K}$ zu beobachten. Vor Beginn und nach Beendigung der Dosierung bleibt der Wert jeweils nahezu konstant. Da sich die Stoffeigenschaften der Reaktionsmasse nicht ändern, wird ein konstanter Wert für h im Verlauf der Messung erwartet. Die anscheinende Füllstandsabhängigkeit von h wird in Kap. 4.4.3 diskutiert.

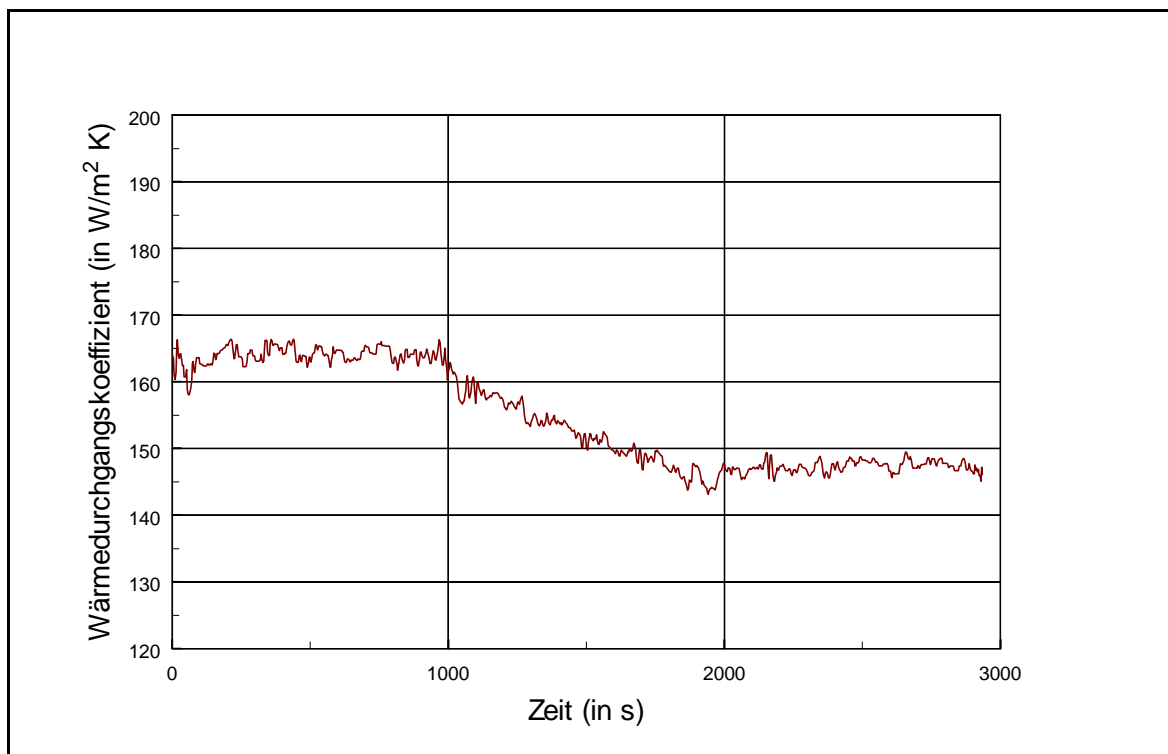


Abb. 39. Wärmedurchgangskoeffizient h im Verlauf des Versuches

Die Ergebnisse der Messungen, bei denen Wasser als Reaktorbefüllung und als Dosiermedium verwendet wurden, sind in Tab. 5. dargestellt. Es wurden Messungen bei $T_r = 50 \text{ °C}$ und 80 °C mit und ohne Dosierung durchgeführt. Dabei wurden von der Kalibrierheizung sowohl die bereits beschriebene Rampenfunktion als auch eine Rechteckfunktion [23] aufgegeben. Ein Vergleich der aufgegebenen Wärmemenge Q_{cal} mit der gemessenen Wärmemenge Q_r zeigt, daß bei nahezu allen Versuchen die Abweichung in der Größenordnung von $\pm 2 \%$ liegt. Lediglich bei den Versuchen mit Dosierung bei $T_r = 80 \text{ °C}$ ist die Abweichung mit -7.15% bzw. -6.94% mehr

als dreimal so groß. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß sich die zudosierte Flüssigkeit nach der Messung von T_{dos} auf dem Weg in den Reaktor um einen Betrag von ca. 1.5 K erwärmt. Diese Möglichkeit ist gegeben, wenn der in Kap. 3.2.2 erwähnte Wärmetauscher der Dosiervorrichtung eine niedrigere Temperatur besäße als der temperierbare Edelstahldeckel, durch den die zu dosierende Flüssigkeit nach der Erfassung von T_{dos} vor Eintritt in den Reaktor fließt.

Tab. 5. Kalibriermessungen mit Wasser als Reaktorbefüllung und zu dosierendem Medium

Dosierung	T_r (°C)	Funktion v. q_{cal}	Abweichung Q_{cal} zu Q_r (%)
nein	50	Rechteck	0.55
nein	50	Rampe	0.42
ja	50	Rechteck	-0.20
ja	50	Rampe	0.89
nein	80	Rechteck	-1.53
nein	80	Rampe	1.40
ja	80	Rechteck	-7.15
ja	80	Rampe	-6.94

Um die Qualität der Regelung der Reaktortemperatur T_r unter starker Beanspruchung zu untersuchen, wird eine Kalibriermessung mit einem durch die Kalibrierheizung aufgeprägten Signal durchgeführt, das die Form einer Exponentialfunktion besitzt (Abb. 40.). Dazu wird der Reaktionsraum mit 500 ml Wasser befüllt und zum Zeitpunkt $t = 590$ s ein zeitlich veränderliches Signal q_{cal} mit einer Startamplitude von 23.9 W und einem exponentiellen Abfall über 1800 s von der Kalibrierheizung abgegeben. Eine Dosierung findet nicht statt.

Die aus (Gl. 31) erhaltene Wärmeproduktionsrate q_r zeigt wiederum eine gute Übereinstimmung mit dem Signal der Kalibrierheizung q_{cal} (Abb. 40). Lediglich am Anfang des Signalsprunges von q_{cal} sind für eine Zeit von 60 s regelungstechnisch bedingte Überschwingungen in q_r zu beobachten. Insgesamt zeigt q_r wiederum eine sehr hohe dynamische Übereinstimmung

mit q_{cal} . Die Integration der beiden Wärmeproduktionsraten ergibt eine Abweichung von -40.0 J (-0.8 %) zwischen der aufgegebenen Wärmemenge $Q_{cal} = 4.86$ kJ und einer gemessenen Wärmemenge $Q_r = 4.90$ kJ. Auch die zur Konstruktion des Kalibriersignals verwendete Konstante $k_{cal} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der experimentell aus den Messergebnissen bestimmten Konstante $k_{exp} = 5.1 \cdot 10^{-3}$.

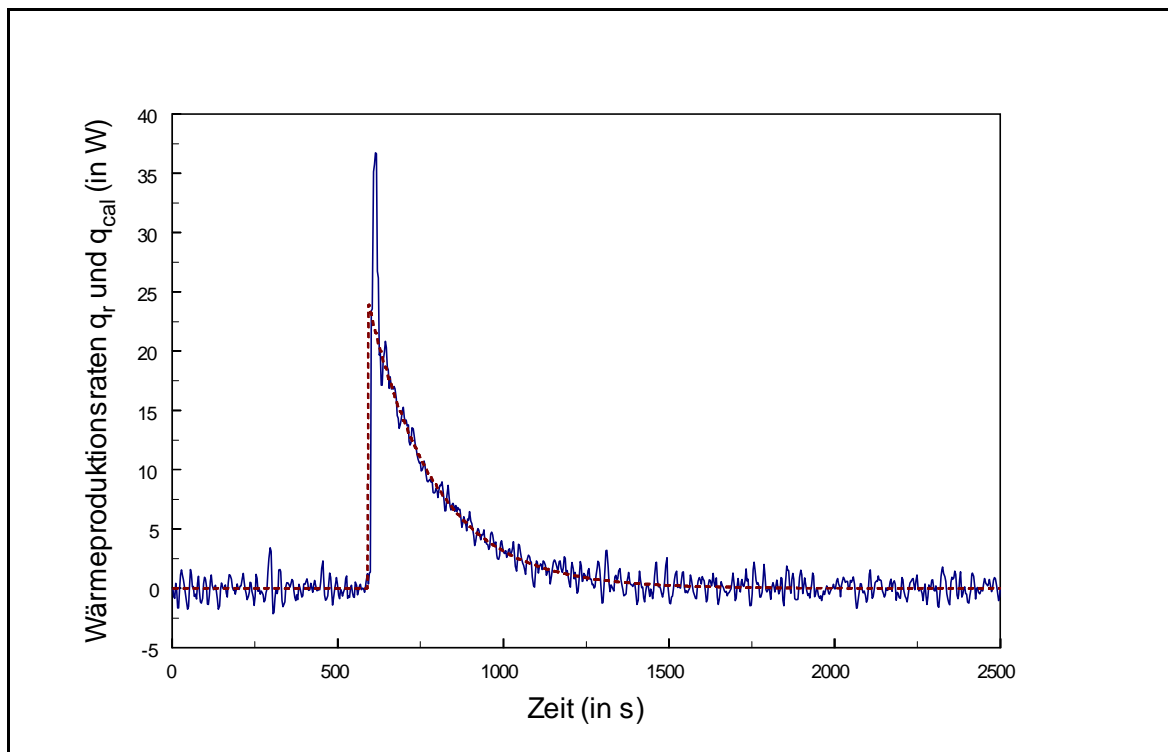


Abb. 40. ---- Wärmeproduktionsrate der Kalibrierheizung q_{cal}
 — gemessene Wärmeproduktionsrate q_r

4.4.2 Messungen mit Medien höherer Viskosität

Im Verlauf von chemischen Reaktionen kann die Viskosität der Reaktionsmasse deutlich zunehmen, insbesondere bei Polymerisationsreaktionen, was mit einer Abnahme des reaktionsseitigen Wärmeüberganges α_r und der Durchmischung im Reaktor verbunden ist. Daher werden neben Wasser als Reaktorbefüllung (Kap. 4.4.1) auch wässrige Lösungen mit verschiedenen Masseanteilen Carboxymethylcellulose (CMC) ω_{CMC} zur Kalibrierung des Reaktionskalorimeters verwendet (vgl. Kap. 4.1.1).

Zur Überprüfung der Güte der Regelung von T_r bei Verwendung von viskosen Medien werden Messungen ohne Dosierung bei $T_r = 50\text{ °C}$ durchgeführt. Im Verlauf einer Messung wird ein Rechtecksignal $q_{cal}(t)$ durch die Kalibrierheizung mit einer Dauer von 1000s aufgeben. Dabei werden je nach Viskosität verschiedene Amplituden verwendet. In Tab. 6. sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefaßt.

Tab. 6. Ergebnisse der Messungen mit wässrigen CMC-Lösungen

ω_{CMC} (%)	Amplitude q_{cal} (W)	Abweichung Q_{cal} zu Q_r (%)	Ausregelzeit (s)	\bar{h} (W/m ² K)
2	14.3	0.05	73	129.6
4	9.5	-1.52	129	104.8
6	9.5	0.02	207	94.4
7.5	7.6	-2.6	237	90.3

Mit zunehmendem Masseanteil ω_{CMC} nimmt die Ausregelzeit zu, was durch eine Zunahme der Totzeit τ_D und der primären Zeitkonstanten τ_1 der Regelstrecke bei steigender Viskosität der verwendeten Modellflüssigkeit (vgl. Kap. 4.1.1) bedingt ist. Die Abweichungen zwischen Q_{cal} und Q_r liegen bei Verwendung von 2 ... 6 %igen CMC-Lösungen in der Größenordnung von $\pm 2\%$. Die etwas höhere prozentuale Abweichung bei Verwendung von 7.5 %iger CMC-Lösung ist durch ein nicht mehr optimales Verhalten der Regelung von T_r , bedingt durch die laminare Durchmischung im Reaktor ($Re = 13.1$), zu erklären. So wurde bei diesem Versuch auch eine maximale Regelabweichung von $\pm 0.14\text{ K}$ bei Ein- und Ausschalten der Kalibrierheizung beobachtet, während bei den Versuchen mit 2... 6 %igen CMC-Lösungen die Vorgabe einer maximalen Regeldifferenz von $\pm 0.1\text{ K}$ eingehalten werden konnte.

In Abb. 41. sind exemplarisch die zeitlichen Verläufe von q_{cal} und q_r aus der Messung mit 6%iger CMC-Lösung als Reaktorbefüllung dargestellt. Trotz der deutlich erhöhten Ausregelzeit gegenüber Messungen mit Wasser als Reaktorbefüllung (Kap. 4.4.1) wird das von der Kalibrierheizung aufgegebene Signal q_{cal} von dem gemessenen Signal q_r nachgebildet. Lediglich beim Ein- und Ausschalten der Kalibrierheizung sind regelungstechnisch bedingte Über- bzw. Unterschwingungen zu beobachten,

die jedoch mit einer Dauer von maximal 237 s (Tab. 6) im Vergleich zu Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetern [3, 18, 20 21] von relativ kurzer Dauer sind.

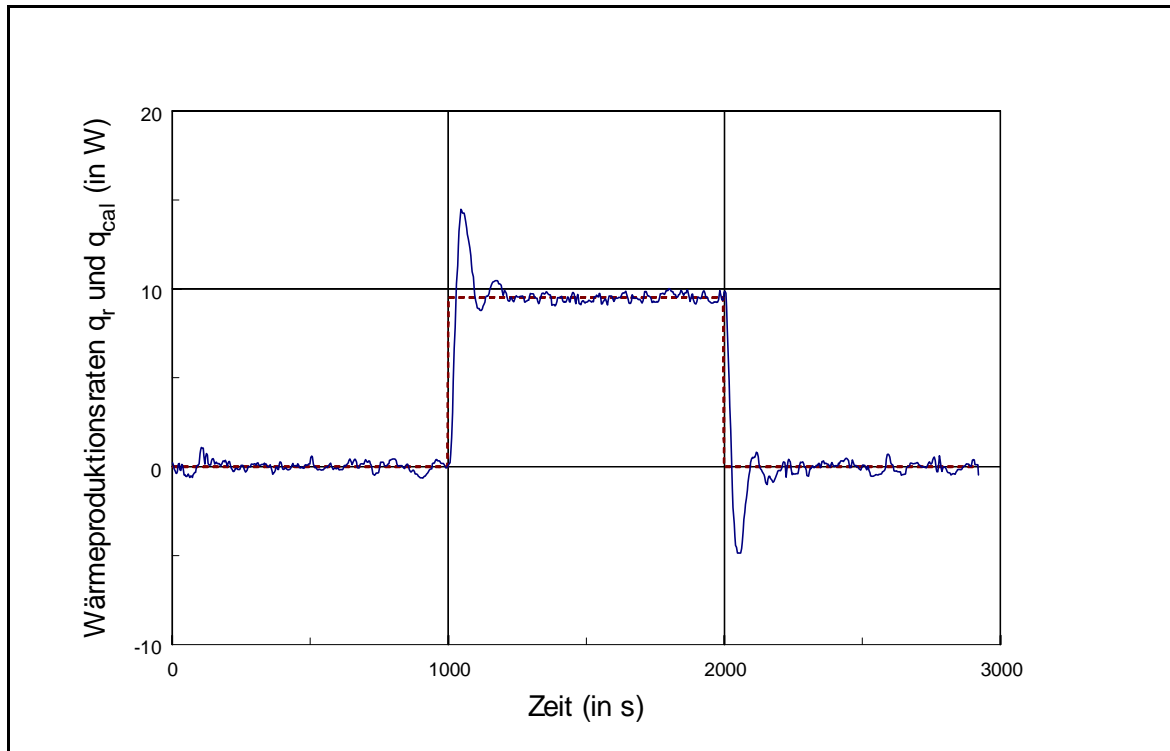


Abb. 41. Versuch mit 6%-CMC-Lösung als Reaktorbefüllung
 ---- Wärmeproduktionsrate der Kalibrierheizung q_{cal}
 — gemessene Wärmeproduktionsrate q_r

Die Bestimmung der Wärmedurchgangskoeffizienten h nach (Gl. 36) zeigt, daß diese im Verlauf einer Messung nahezu konstant bleiben, da keine Änderung der Viskosität der verwendeten Modellflüssigkeit erfolgte. In Tab. 6. sind daher mittlere Wärmedurchgangskoeffizienten \bar{h} angegeben. Mit steigendem CMC-Anteil fällt \bar{h} , da mit steigender Viskosität der Reaktionsmasse der reaktionsseitige Wärmeübergangswert α_r abnimmt [23, 48], was sich nach (Gl. 13) negativ auf den Wärmedurchgangskoeffizienten h (bzw. \bar{h}) auswirkt.

4.4.3 Untersuchung des Wärmeübergangs mit der Wilson-Methode

Im Verlauf einer Reaktion kann sich der reaktionsseitige Wärmeübergang ändern, beispielsweise durch eine Viskositätszunahme der Reaktionsmasse. Bei unveränderten Apparateeinstellungen sollten auch in diesem Fall der Wärmewiderstand der Wand und des Kühlmediums aus (Gl. 13) konstant bleiben und in einem apparateseitigen Widerstand $\Phi(T_r)$ zusammengefaßt werden können [51].

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{\alpha_r} + \Phi(T_r) \quad (38)$$

Für den reaktionsseitigen Wärmeübergang [48] gilt der Zusammenhang zwischen der Nusselt-Zahl Nu , der Reynoldszahl Re und der Prandtl-Zahl Pr

$$Nu = const \cdot Re^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\eta}{\eta_w} \right)^{0.14} \quad (39)$$

Unter Vernachlässigung des Viskositätsverhältnisses ist der Wärmedurchgangswiderstand $1/h$ bezüglich der apparativen Größen eine Funktion der Rührerdrehzahl N (WILSON-Plot):

$$\frac{1}{h} = \Phi(T_r) + \beta \cdot N^{-2/3} \quad (40)$$

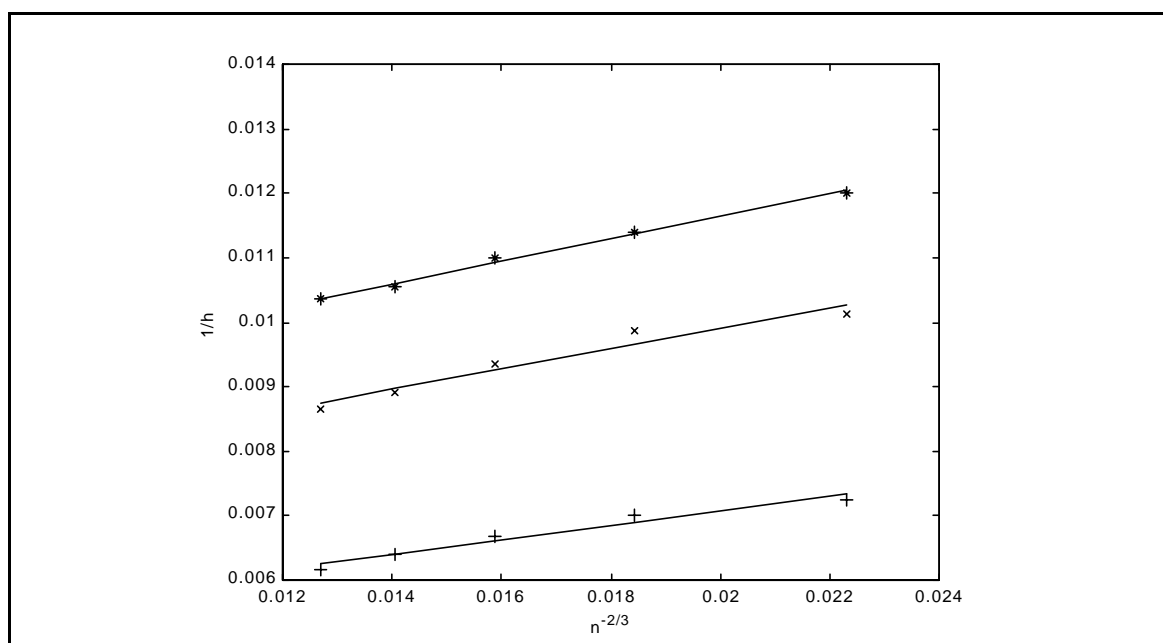
Wird bei verschiedenen Rührerdrehzahlen der Wärmedurchgangskoeffizient gemessen, so kann durch eine lineare Regression ($1/h$ gegen $N^{-2/3}$) der apparateseitige Widerstand $\Phi(T_r)$ ermittelt werden. Allerdings besitzt dieses Verfahren nur Gültigkeit, wenn (Gl. 39) für die jeweiligen Versuchsbedingungen gilt. Ergeben sich beispielsweise aufgrund von substanzspezifischen Eigenschaften wie z. B. bei nicht-newtonschen Flüssigkeiten andere Beziehungen als (Gl. 39) [52] oder Modifikationen [43], so kann das Verfahren nicht angewendet werden.

Um die Anwendbarkeit der Wilson-Methode zu überprüfen, wurden in mehreren Meßreihen die Wärmedurchgangskoeffizienten bei verschiedenen Rührerdrehzahlen und verschiedenen Masseanteilen CMC [23] bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 7. dargestellt.

Tab. 7. Wärmedurchgangskoeffizienten der CMC-Lösungen bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen

N (1/min)	Wärmedurchgangskoeffizient h (W/m ² K)		
	H ₂ O	4 % CMC	6 % CMC
300	138.0	98.7	83.3
400	142.8	101.2	87.7
500	149.5	106.9	91.0
600	156.3	112.3	94.9
700	162.1	115.5	96.9

Entsprechend dem Wilson-Plot werden die Wärmedurchgangskoeffizienten gegen die Rührerdrehzahl ($1/h$ gegen $N^{-2/3}$) in Abb. 42. aufgetragen.

**Abb. 42.** Wilson-Plots für Wasser (+), 4 %ige CMC-Lösung (x) und 6 %ige CMC-Lösung (*)

Mittels linearer Regression werden die apparateseitigen Widerstände $\Phi(T_r)$ und die Steigungen β nach (Gl. 40) erhalten (Tab. 8). Die Korrelationskoeffizienten r bestätigen den linearen Zusammenhang zwischen $1/h$ und $N^{-2/3}$. Allerdings zeigen die aus der Regression erhaltenen apparateseitigen

Widerstände entgegen dem Wilson-Modell eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Reaktorbefüllung.

Die unterschiedlichen Gerätekosten lassen sich auch nicht durch entsprechend hohe Standardabweichungen $\Delta_{68} \Phi(T_r)$ [53] erklären (Tab. 8.). Dadurch wird die Abhängigkeit der Gerätekosten Φ von der Viskosität der Reaktionsmasse bestätigt. In dem der Wilson-Methode zugrundeliegenden Modell wird hingegen nur eine Abhängigkeit der Gerätekosten von T_r [52] oder T_j [27] angenommen.

Tab. 8. Parameter der Wilson-Plots

	H ₂ O	4 % CMC	6 % CMC
$\Phi(T_r)$ (K m ² W ⁻¹)	$4.836 \cdot 10^{-3}$	$6.742 \cdot 10^{-3}$	$8.141 \cdot 10^{-3}$
$\Delta_{68} \Phi(T_r)$ (K m ² W ⁻¹)	$7.403 \cdot 10^{-4}$	$1.203 \cdot 10^{-3}$	$4.687 \cdot 10^{-3}$
β (K m ² min ^{2/3} W ⁻¹)	$1.119 \cdot 10^{-1}$	$1.586 \cdot 10^{-1}$	$1.751 \cdot 10^{-1}$
$\Delta_{68} \beta$ (K m ² min ^{2/3} W ⁻¹)	$1.713 \cdot 10^{-2}$	$2.831 \cdot 10^{-2}$	$1.008 \cdot 10^{-2}$
r	0.956	0.942	0.994

Für die reaktionsseitigen Wärmeübergangskoeffizienten unter Versuchsbedingungen ($N = 500 \text{ min}^{-1}$) ergeben sich nach (Gl. 40) Werte von 563, 397 und 359 (W/K m²) für 0, 4 und 6 %ige CMC-Lösungen. Diese Werte sind insgesamt sehr niedrig, denn abgeschätzt [48] ergibt sich für Wasser ein Wert von 2800 W/K m². Darüber hinaus ergibt ein Einsetzen der gemessenen Werte h und α_r sowie der Werte für die Glaswand (δ_w und λ_w) in (Gl. 13) einen negativen mantelseitigen Wärmeübergangskoeffizienten α_j , was die Vermutung bestätigt, daß die durch Wilson-Methode erhaltenen Ergebnisse fehlerbehaftet sind. Eine Erklärung dafür findet sich in der eingeschränkten Gültigkeit der Wilson-Methode (s.o.), in der Konstruktion des Reaktors sowie in der Durchmischung im Reaktionsraum.

Der Reaktionsraum ist durch eine 9 mm dicke Glaswand vom Kühlmantel getrennt. Durch die niedrige Wärmeleitfähigkeit von Glas stellt die

Glaswand den weitaus größten und somit dominierenden Einzelwärmewiderstand in (Gl. 13) dar. Ein durch Variation der Rührerdrehzahl veränderter reaktionsseitiger Wärmeübergangskoeffizient α_r hat demnach einen relativ geringen Einfluß auf den Wärmedurchgangskoeffizienten h , was die Wahrscheinlichkeit eines fehlerhaften Wilson-Plots durch Meßfehler erhöht. Zudem zeigt sich in Kap. 4.4.1 (Abb. 39.), daß h sich während einer Erhöhung des Füllstandes im Verlauf einer Dosierung ändert, obwohl ein konstanter Wert für h erwartet wird, da sich die Stoffeigenschaften der Reaktionsmasse nicht ändern, sondern lediglich ihr Volumen. Die Füllstandsabhängigkeit von h konnte reproduzierbar nachgewiesen werden, so daß apparatbedingte Fehlerquellen (Schwankungen in der Luftbadtemperatur o.ä.) ausgeschlossen werden können. Eine Erklärung für das Abfallen von h im Verlauf einer Dosierung ist eine schlechtere Durchmischung der Reaktionsmasse mit steigendem Füllstand bei Verwendung eines Schrägblattrührers. Mit zunehmender Entfernung der Volumenelemente vom Rührer durch Zunahme der Reaktionsmasse kann die Turbulenz an der Wärmeaustauschfläche und damit α_r abnehmen. Der Einsatz eines Ankerrührers zur Lösung dieses Problems wäre nur nach einer vollständigen Änderung der räumlichen Anordnung der sich im Reaktor befindenden Einbauten (Kompensations- und Kalibrierheizung, Pt100-Sensor, Strömungsbrecher) möglich gewesen und ist aus diesem Grund nicht erfolgt. Die Verwendung eines Ankerrührers soll jedoch in einer Weiterentwicklung des vorgestellten Reaktionskalorimeters berücksichtigt werden.

Damit bleibt festzustellen, daß eine Verfolgung von h bzw. α_r mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionskalorimeter im Verlauf einer Messung zwar möglich ist, jedoch aufgrund der Stärke der Glaswand zwischen Reaktionsraum und Kühlmantel einerseits und der noch nicht optimalen Durchmischung der Reaktionsmasse andererseits mit einer Unsicherheit behaftet ist. Zudem scheint die aus dem Wilson-Plot gewonnene Gerätekonstante Φ nicht nur abhängig von T_r und T_j zu sein, sondern auch von der Reaktionsmasse. Die Voraussetzung für die Bestimmung von α_r nach WILSON (Gl. 38) aus dem gemessenen Wärmedurchgangskoeffizienten h ist jedoch eine sich im Verlauf einer zu untersuchenden Reaktion nicht ändernde Gerätekonstante Φ .

4.5 Enthalpiebestimmung einer Neutralisationsreaktion

In Anlehnung an [27] wird die Neutralisationsreaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge reaktionskalorimetrisch untersucht (vgl. Kap. 2.2.4). Dazu werden im Reaktor 300 ml einer 0.3375 m Schwefelsäure vorgelegt und auf 40 °C temperiert. Die Dosierung von 200 ml einer temperierten 1.2 m Natronlauge erfolgt bei konstanter Dosierate innerhalb eines Zeitraums von 1000 s, wobei die Volumina der vorgelegten und der zudosierten Komponente wegen der Konstruktion des Reaktors nicht beliebig wählbar waren.

Der Reaktionsbeginn bei $t = 900$ s und das Reaktionsende bei $t = 1730$ s sind deutlich im Verlauf von T_r (Abb. 43.) zu erkennen, da das Einsetzen und die Beendigung der Reaktion schlagartig erfolgt. Dabei ist eine Abweichung in T_r von ± 0.06 K über eine Dauer von 30 s zu beobachten. Im übrigen Bereich liegt die Temperaturkonstanz von T_r im geforderten Bereich von ± 0.01 K.

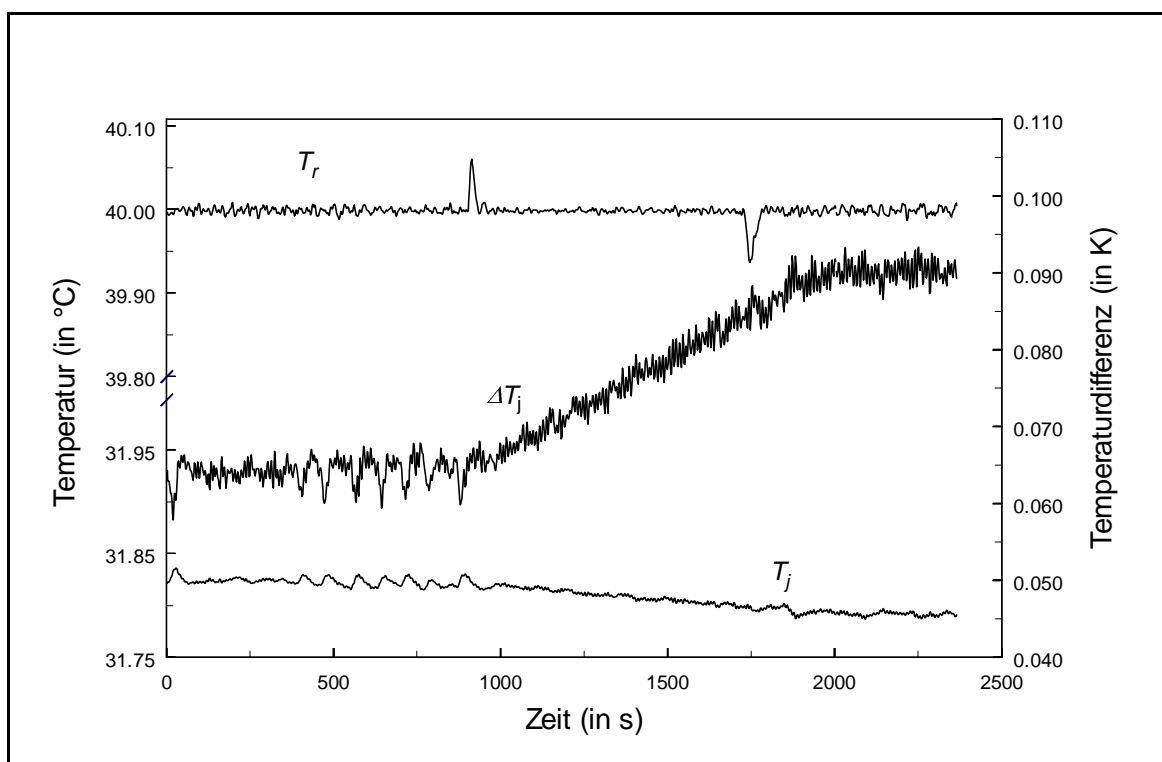


Abb. 43. Temperaturverlauf der Neutralisationsreaktion
 T_r Reaktortemperatur, T_j Kühlmedientemperatur, ΔT_j
 Temperaturdifferenz $T_j - T_{j,0}$

Die Kühlmedientemperatur T_j bleibt ebenfalls in einem Bereich von ± 0.01 K um den Sollwert konstant. Bei der Temperaturdifferenz ΔT_j ist ein Anstieg im Verlauf der Reaktion zu beobachten (Abb. 43.), der durch eine Erhöhung des Füllstandes durch Dosierung begründet ist.

Die Verläufe der Wärmeproduktionsrate q_r (Gl. 31) und der Wärmemenge Q_r sind in Abb. 44. dargestellt. Dabei ist nach einer regelungstechnisch bedingten Einschwingdauer von 30 s zu Beginn der Reaktion ein Anstieg im zeitlichen Verlauf der Wärmeproduktionsrate zu beobachten. Die Integration von q_r ergibt eine Wärmemenge von 13.25 kJ, was einer Reaktionsenthalpie von 65.43 kJ pro Mol entstehendes Wasser entspricht. Dieser Wert zeigt nur eine geringe Abweichung von dem in der Literatur[28] für die Reaktion von 0.5 m H_2SO_4 mit 1 m NaOH angegebenen Wert von 65.55 kJ/mol.

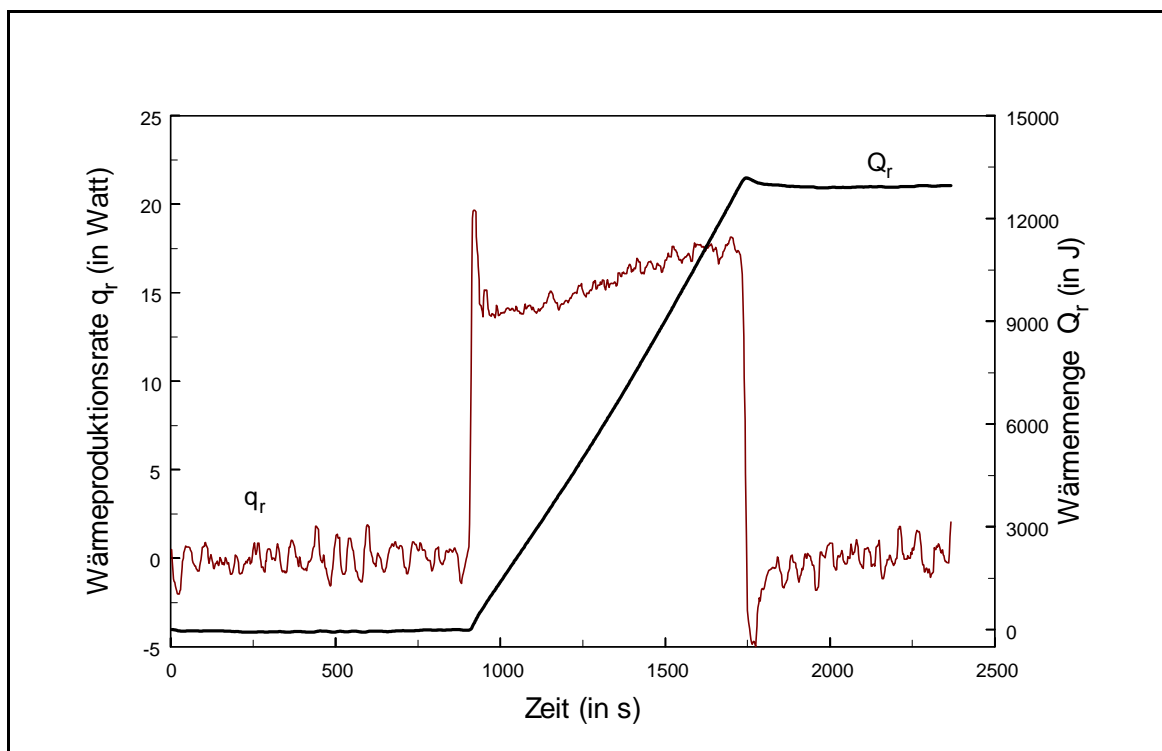


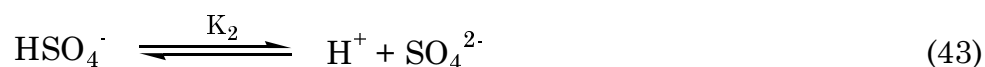
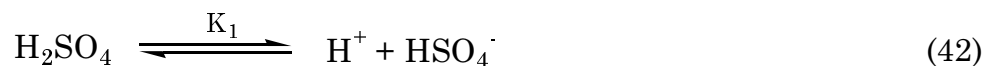
Abb. 44. Wärmeentwicklung der Neutralisationsreaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge

Der Anstieg im zeitlichen Verlauf von q_r ist zunächst unerwartet (vgl. Kap. 2.2.4), da es sich bei der vorliegenden Reaktion um eine schnelle Reaktion einer starken Säure mit einer starken Base



mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 298 K [54] handelt. Bei Annahme einer dosierungskontrollierten Reaktion sollte die Wärmeproduktionsrate q_r im Verlauf der Reaktion nahezu konstant bleiben bzw. durch die Verdünnung der Reaktionsmischung zum Ende der Reaktion hin leicht abnehmen [27, 55].

Der Anstieg in q_r läßt sich durch die zweistufige Dissoziation der Schwefelsäure erklären [56, 57],



wobei die erste Dissoziationskonstante $K_1 = 10^3$ deutlich größer ist als die Konstante für die zweite Dissoziationsstufe $K_2 = 6.7 \cdot 10^{-3}$ (bei 40 °C [57]). Für den Konzentrationsbereich einer wäßrigen Schwefelsäure von 0 ... 0.5 m ist in Abb. 45. das Verhältnis der Konzentration der H^+ -Ionen zu der Konzentration der eingesetzten Schwefelsäure $[\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ dargestellt. Die Konzentrationen der verschiedenen Ionen wurden iterativ nach [58] erhalten.

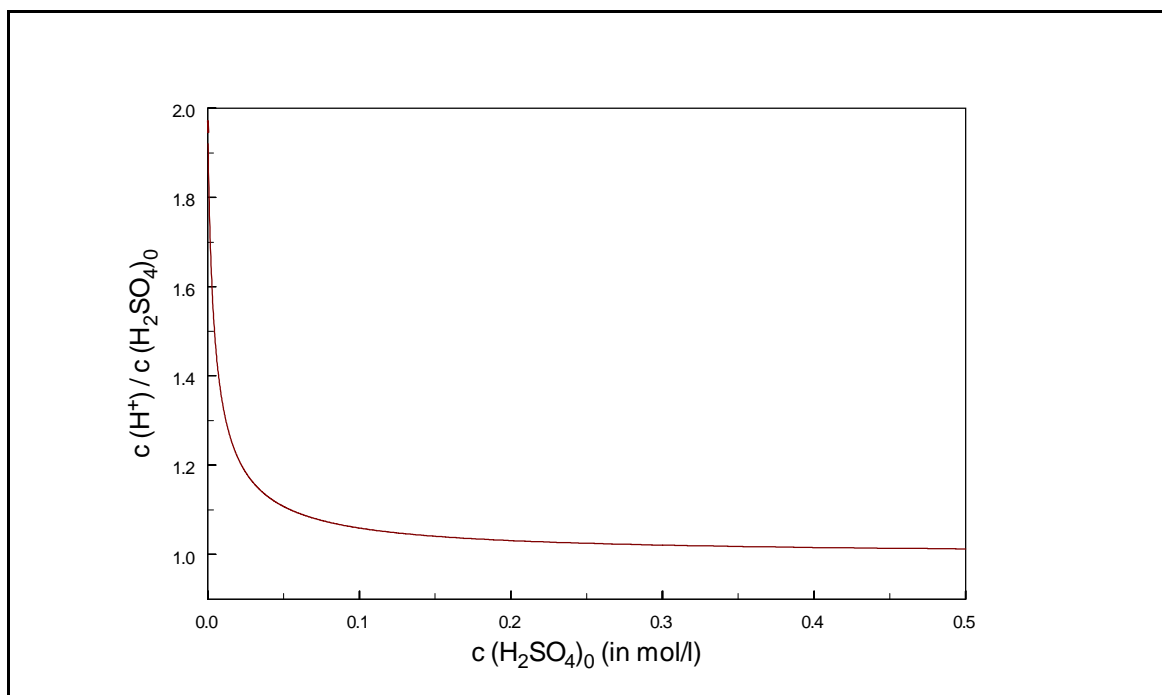


Abb. 45. Dissoziation wäßriger Schwefelsäure-Lösungen

Für den in Abb. 45. dargestellten Konzentrationsbereich ist von einer vollständigen Dissoziation in der ersten Stufe (Gl. 42.) auszugehen. Die Dissoziation in der zweiten Stufe liegt bei einer Konzentration der eingesetzten Schwefelsäure von mehr als 0.1 m deutlich unter 10%. Erst bei geringeren Konzentrationen (<0.05 m) ist eine deutliche Zunahme der Dissoziation in der zweiten Stufe zu beobachten.

Hierin liegt die Erklärung für den Anstieg in der Wärmeproduktionsrate q_r (Abb. 42.), da in der vorgelegten 0.3375 m Schwefelsäure zwar die erste Stufe vollständig dissoziiert ist, jedoch die Dissoziation in der zweiten Stufe vernachlässigbar gering ist. Im Verlauf der Neutralisationsreaktion werden durch eine Zudosierung von Natronlauge die in Lösung befindlichen H^+ -Ionen umgesetzt, zudem wird die Reaktionsmischung verdünnt. Beides führt im Reaktionsverlauf zu einer Dissoziation in der zweiten Stufe (Gl. 43) mit einer Dissoziationswärme von -15.39 kJ/mol bei 40°C [57].

Aus einer iterativen Gleichgewichtsberechnung nach [58] unter Berücksichtigung der ablaufenden Neutralisationsreaktion (Gl. 41) und der Volumenänderung des Reaktionsgemisches durch Zudosierung von NaOH wird die zeitliche Änderung der Stoffmengen der Anionen der Schwefelsäure im Reaktor unter Reaktionsbedingungen erhalten (Abb. 46.).

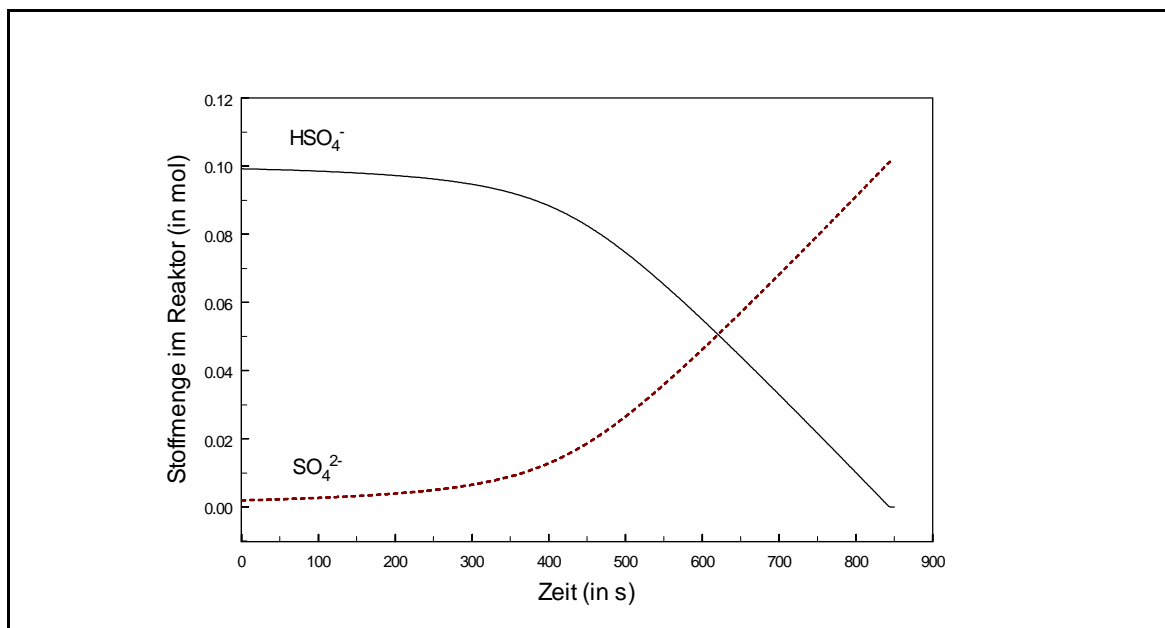


Abb. 46. Änderung der Stoffmengen im Verlauf der Neutralisationsreaktion (Start der Reaktion bei $t = 0$ s)

Aus dem berechneten Umsatz der HSO_4^- -Ionen durch Dissoziation (Gl. 43) und dem Umsatz der zudosierten OH^- -Ionen (Gl. 41) wird der Verlauf der Wärmeproduktionsrate q_r der Neutralisationsreaktion ermittelt. Dafür wird neben der Dissoziationswärme für die zweite Stufe von -15.39 kJ/mol [57] eine Neutralisationswärme von -57.6 kJ/mol [56, 59] für die Neutralisationsreaktion (Gl. 41) angenommen.

In Abb. 47. ist der zeitliche Verlauf der berechneten und der experimentell ermittelten Wärmeproduktionsrate q_r dargestellt (Start der Reaktion: $t = 900 \text{ s}$). Das Ergebnis der Simulationsrechnung zeigt einen sigmoidalen Verlauf von q_r im Verlauf der Reaktion und eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Für die Integration der berechneten Wärmeproduktionsrate q_r ergibt sich eine Gesamtwärmemenge von 13.28 kJ , was einer Reaktionsenthalpie von 65.56 kJ pro Mol entstehendes Wasser entspricht. Der Literaturwert [28] von 65.55 kJ/mol und die experimentellen Ergebnisse werden hiermit bestätigt.

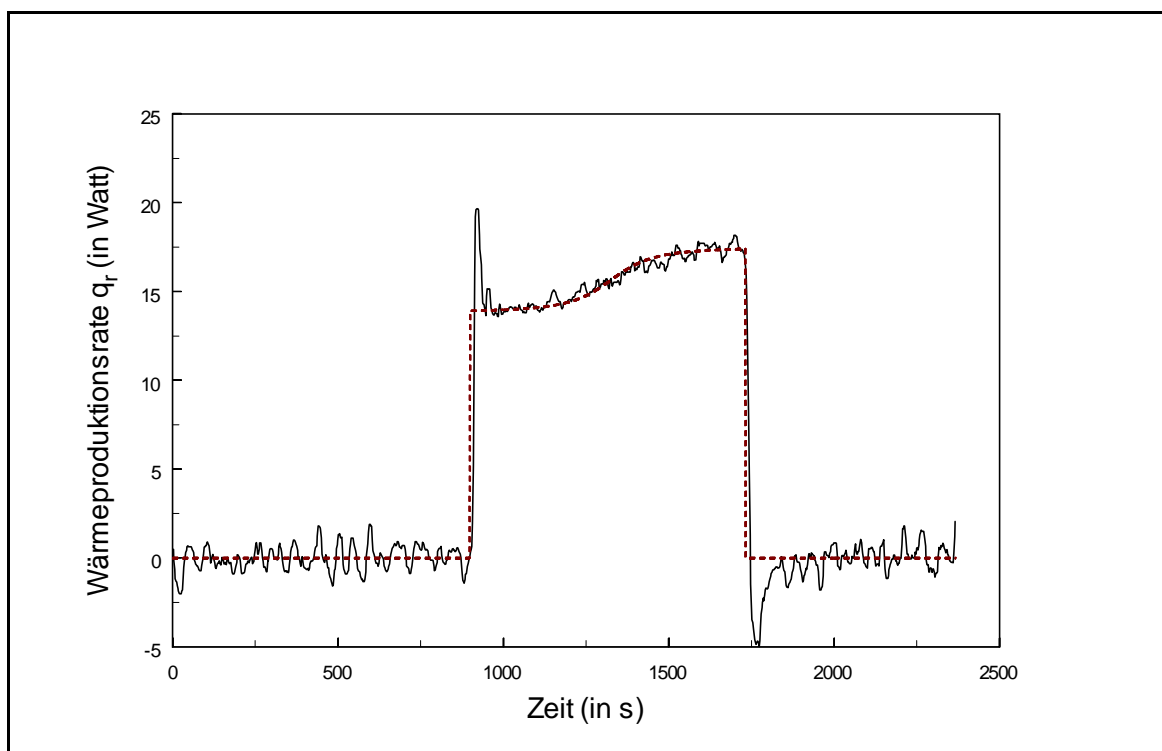


Abb. 47. ---- berechnete Wärmeproduktionsrate q_r
— gemessene Wärmeproduktionsrate q_r

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurden zusätzlich Messungen durchgeführt, bei denen 300 ml 0.55 m NaOH vorgelegt und 200 ml 0.5 m H_2SO_4 zudosiert wurden. Wie zu erwarten bleibt die Wärmeproduktionsrate q_r bei diesen Messungen nahezu konstant (Abb. 48.), da die zudosierte Schwefelsäure jeweils bei Eintritt in den Reaktor stark verdünnt wird, sofort vollständig dissoziiert und mit der Natronlauge reagiert.

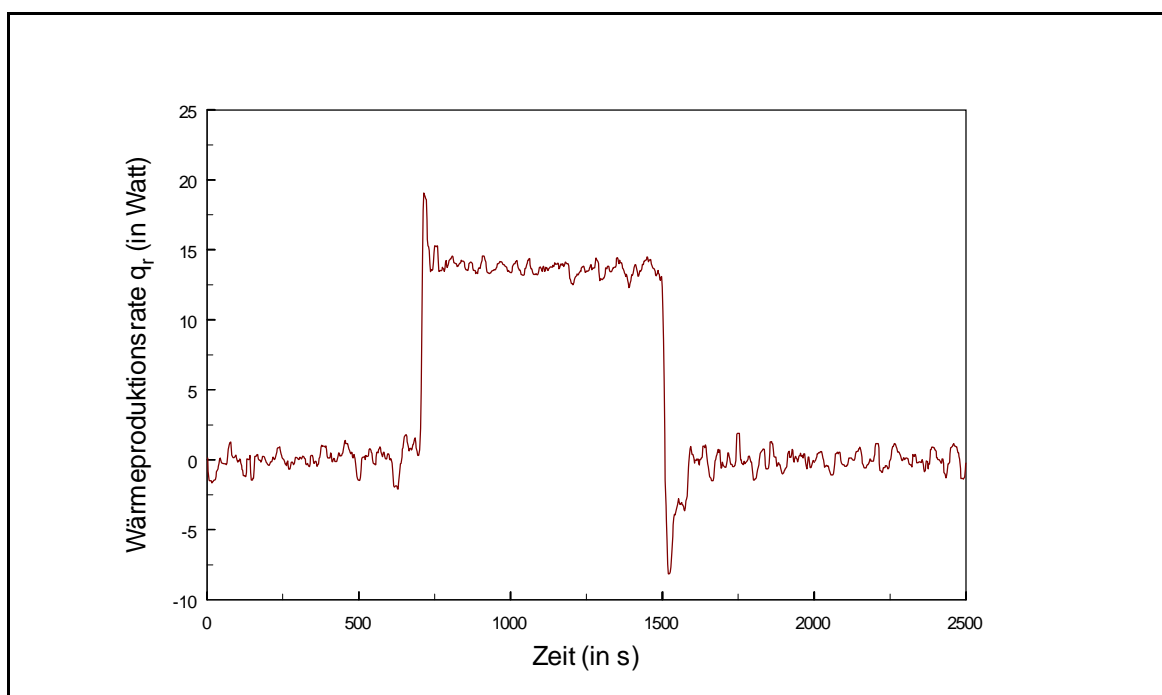


Abb. 48. Wärmeentwicklung der Neutralisationsreaktion von Natronlauge mit Schwefelsäure

Die durch die Reaktion freigewordene Gesamtwärmemenge Q_r beträgt 13.14 kJ, was einer Reaktionsenthalpie von 64.91 kJ pro Mol entstehendes Wasser entspricht. Dieser Wert zeigt ebenfalls nur eine geringe Abweichung von dem in der Literatur [28] angegebenen Wert von 65.55 kJ/mol.

Insgesamt zeigen die durchgeführten Messungen und Berechnungen, daß bei einer Neutralisationsreaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge unter den hier gegebenen Reaktionsbedingungen neben der Reaktionsenthalpie der Neutralisationsreaktion (Gl. 41) auch die Dissoziationswärme des zweiten Gleichgewichts (Gl. 43) zu berücksichtigen ist. Somit können die in [27, 60] durchgeführten Messungen nicht bestätigt werden. Dieses ist wahrscheinlich auf die Verbesserung des hier vorgestellten Reaktionskalorimeters gegenüber dem in [27] (vgl. Kap. 2.2.4) zurückzuführen.

5 Einsatzfähigkeit des Reaktionskalorimeters

Das in dieser Arbeit vorgestellte Reaktionskalorimeter konnte in seiner Funktion gegenüber herkömmlichen isothermen Reaktionskalorimetern [3, 9, 10, 11, 20,] und dem von SCHLEGEL [27, 59] entwickelten deutlich verbessert werden, wie die in Kap. 4 diskutierten Messungen zeigen.

Durch die Verwendung eines digitalen Abtastreglers für die Regelung von T_r wurde die Ausregelzeit bei Auftreten einer Störung deutlich von ca. 3 Minuten [27] auf durchschnittlich 1 Minute gesenkt, wobei gleichzeitig die Stellgröße q_{comp} im stationären Zustand ein Toleranzband von 1... 2 Watt nicht überschreitet (Kap. 4.4.1). Im Gegensatz zu herkömmlichen Wärme- fluß- und Wärmebilanzkalorimetern ist es nun möglich, auch Reaktionen mit einer kurzen Versuchsdauer (<10min) sehr dynamisch mit hoher Genauigkeit zu untersuchen. Zudem ist die sehr schnelle und genaue Regelung von T_r die Voraussetzung für die Vernachlässigung des Akkumulationsterms q_{accu} (Gl. 5) in der zur Auswertung der Messungen verwendeten Wärmebilanz.

Um allerdings eine optimale Regelung von T_r zu erreichen, sind die Regelparameter in Abhängigkeit der Reaktorbefüllung zu bestimmen (Kap.4.1.1). Dieses kann ein Problem bei der reaktionskalorimetrischen Untersuchung von beispielsweise Polymerisationsreaktionen darstellen, bei denen eine große Änderung der Viskosität im Reaktionsverlauf zu beobachten ist. Die Wahl der Regelparameter muß dann einen Kompromiß darstellen. Dieses Problem kann jedoch durch die Implementierung von Fuzzy-Logik in den Algorithmus des Abtastreglers gelöst werden, wie eine in jüngster Zeit durchgeführte weitergehende Untersuchung zu zeigen scheint.

Weitere Verbesserungen gegenüber [27, 59] stellen die Anpassung des Verweilzeitverhaltens des Kühlmantels an das eines kontinuierlich betriebenen idealen Rührkesselreaktors (KIK) (Kap.3.2.3 und 4.2) und die Minimierung und genaue Erfassung des Wärmeeintrags durch Dosierung q_{dos} (Kap. 3.2.2 und 4.4.1) dar:

- Mit der Eliminierung der Kurzschlußströmungen und der Totzonen im Kühlmantel zeigt das Verweilzeitspektrum des Kühlmantel eine qualitativ und quantitativ hohe Übereinstimmung bezüglich Form und Amplitude mit dem Verweilzeitspektrum eines KIK, so daß eine Bilanzierung nach (Gl. 29) zulässig ist.

- Die zur Ermittlung von q_{dos} (Gl. 7) benötigten Größen T_{dos} und \dot{m}_{dos} werden unter Einsatz modernster Meßtechnik genau erfaßt. Zudem wird die Differenz $T_{dos} - T_r$ aus (Gl. 7) durch den Einsatz eines Wärmetauschers sehr klein gehalten, so daß der Wärmeeintrag durch Dosierung insgesamt minimiert werden kann (vgl. Kap. 3.1 und 3.2.2). Die in Kap. 4.4.1 beobachtete fehlerhafte Bestimmung von q_{dos} bei $T_r = 80\text{ °C}$ ist wahrscheinlich auf eine ungenaue Thermostatisierung des Wärmetauschers zurückzuführen.

Wie die Messungen mit der elektrischen Kalibrierheizung in Kap. 4.4 zeigen, können alle Wärmeproduktionsterme zur Bestimmung der primären Zielgröße q_r nach (Gl. 31) nahezu vollständig erfaßt werden, so daß eine reaktionskalorimetrische Auswertung umfassend möglich ist. Da auf eine Filterung der aus einer Messung erhaltenen Meßwerte nahezu verzichtet werden kann (Kap. 4.4.1), ist es zudem möglich, auch sehr dynamische Verläufe in der Wärmeproduktionsrate q_r zu verfolgen. Die Ergebnisse der Untersuchung der Neutralisationsreaktion von Schwefelsäure mit Natronlauge (Kap. 4.5) zeigen ebenfalls die große Leistungsfähigkeit des Reaktionskalorimeters, denn es kann ein bisher nicht beschriebener [27], jedoch rechnerisch bestätigter Anstieg in der Wärmeproduktionsrate q_r im Verlauf der Messung reproduzierbar beobachtet werden.

Alle durchgeführten Messungen zeigen einen weiteren Vorteil, den die Betriebsweise des Reaktionskalorimeters bietet. Durch eine Wärmebilanzierung des Kühlmantels können Messungen unabhängig von der Kenntnis des Wärmedurchgangskoeffizienten h ausgewertet werden, um die primäre Zielgröße q_r zu bestimmen. Somit sind die zeitaufwendigen Kalibriermessungen zur Bestimmung von h vor und nach der eigentlich zu untersuchenden Reaktion überflüssig. Zudem kann der Wärmedurchgangskoeffizient h bei Kenntnis der Wärmeaustauschfläche F direkt aus jeder Messung erhalten werden.

Ebenfalls kann auf Kalibriermessungen zur Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse $c_{p,r}$ verzichtet werden, da aufgrund der schnellen Regelung von T_r streng-isotherme Zustände im Reaktionsraum (Kap. 2.2.3) eingehalten werden. Dadurch kann der Akkumulationsterm q_{accu} (Gl. 5) bei der Auswertung vernachlässigt werden.

Bei der online-Erfassung von h bei bekanntem F ist eine leichte Füllstandsabhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten zu beobachten, obwohl ein konstanter Wert erwartet wird (Kap. 4.4.1). Vorgestellt wird dieses bereits in [27] und ist durch eine schlechtere Durchmischung des Reaktionsmediums mit Erhöhung des Füllstandes zu erklären (Kap. 4.4.3). Die reproduzierbare Füllstandsabhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten h ist wiederum eine Bestätigung der Genauigkeit, mit der Messungen im hier vorgestellten Reaktionskalorimeter durchgeführt werden können.

Unter Anwendung der Methode nach WILSON (Kap. 4.4.3) kann theoretisch der reaktionsseitige Wärmeübergangskoeffizient α_r im Verlauf einer Reaktion aus dem Wärmedurchgangskoeffizienten h ermittelt werden. Allerdings zeigt sich, daß der apparateseitige Widerstand Φ , der nach WILSON eine Gerätekongstante darstellt, abhängig vom Reaktionsmedium zu sein scheint, so daß die aus h ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten α_r bei Viskositätsänderungen während des Reaktionsverlaufs stark fehlerbehaftet sind. Die in Kap. 4.4.3 angeführten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Gerätekongstanten Φ sind vorwiegend auf die Stärke der Glaswand zwischen Reaktionsraum und Kühlmantel und die noch nicht optimale Durchmischung im Reaktionsraum zurückzuführen.

Ferner beträgt die in der 9 mm starken Glaswand akkumulierte Wärmemenge $Q_{accu,w}$ bis zu 1300 J, wenn sich α_r im Verlauf einer Reaktion von 2000 auf 100 W/m² K ändert, wie die Simulationsrechnung in Kap. 4.3 zeigt. Die Auswertung einer Messung unter diesen Reaktionsbedingungen sollte folglich instationär erfolgen

Insgesamt ist es mit dem hier vorgestellten Reaktionskalorimeter möglich, die Wärmeproduktionsrate einer Reaktion q_r sehr dynamisch und mit hoher Genauigkeit unabhängig von sich ändernden Größen wie h und $c_{p,r}$ zu bestimmen. Die prinzipiell mögliche online-Verfolgung von h und α_r sollte nach Verbesserung der Rührung und der Verwendung eines Reaktors mit dünnerer Wand zwischen Reaktionsraum und Kühlmantel auch praktisch möglich sein.

6 Ausblick

Nachdem das hier vorgestellte Reaktionskalorimeter seine Leistungsfähigkeit bewiesen hat, muß es zu den kommenden Aufgaben gehören, die leistungskompensierte Reaktionskalorimetrie mit Wärmebilanzierung neben der Wärmefluß- und Wärmebilanzkalorimetrie zu etablieren. Dieses sollte keine größeren Probleme darstellen, da die Ergebnisse der hier vorgestellten Messungen bezüglich Dynamik und Genauigkeit schwer von herkömmlichen Reaktionskalorimetern zu übertreffen sein werden.

Daneben sollte ein weiterer Augenmerk auf die Weiterentwicklung des hier vorgestellten Reaktionskalorimeters gerichtet werden. Zu nennen wären eine Verbesserung der Durchmischung im Reaktionsraum beispielsweise durch geeignete Auswahl und Anpassung des Rührers, die Verwendung eines anderen Reaktors hinsichtlich der Wandstärke und die adiabatische Isolierung des Kühlmantels auch bei hohen Temperaturen durch eine verbesserte Konstruktion des Luftbades. Zudem sollte durch den Einsatz moderner Regelungskonzepte wie z. B. Fuzzy-Logik, adaptive Regelung oder neuronale Netze die Regelung der Reaktortemperatur T_r weiter optimiert werden, so daß sich ändernde Wärmeübergangsverhältnisse im Reaktionsraum keinen Einfluß mehr auf die Qualität der Regelung besitzen.

Weiterhin sollte die Automatisierung des Versuchsbetriebes noch weiter gesteigert und auf die Bedürfnisse des Laborbetriebes angepaßt werden, was mit der bereits verwendeten Software sehr gut möglich sein sollte. Außerdem wären weitere Möglichkeiten, die moderne Signalverarbeitungsmethoden bieten, in Betracht zu ziehen. Denkbar wäre beispielsweise der Einsatz sog. Zustandsbeobachter, um sich ändernde Viskositäten und Wärmekapazitäten der Reaktionsmasse im Verlauf einer Messung online verfolgen zu können.

7 Literaturverzeichnis

- [1] HEMMINGER, W.: *Grundlagen der Kalorimetrie*. Weinheim: Verlag Chemie, 1979
- [2] LANDAU, R.N.: Expanding the role of reaction calorimetry. In: *Thermochimica Acta*, 1996, 289, S. 101-126
- [3] STOCKHAUSEN, T.: *Entwicklung isothermer und isoperiboler Reaktionskalorimeter und ihre Erprobung am Beispiel der Emulsionspolymerisation von Styrol*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1996 (Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 3 Nr. 429)
- [4] ROGERS, L.: The advantage and limitations of adiabatic dewar calorimetry in chemical hazard testing. In: *Plant/Operation Progress*, 1989, 8.2, S. 109-112
- [5] CHEN, M.; REICHERT, K.-H.: Adiabatische Reaktionskalorimetrie am Beispiel der radikalischen Polymerisation. In: *Chem.-Ing.-Techn.*, 1993, 65, S. 78-80
- [6] GRÖNLUND, F.: Ordinary and heat flow calorimeters: A unified view. In: *Thermochimica Acta*, 1991, 175, S. 63-72
- [7] GRÖNLUND, F.: Corrections in isoperibol calorimetry: A unified view of adiabatic and heat-flow calorimeters. In: *J. Chem. Thermodynamics*, 1990, 22, S. 563-572
- [8] KARLSEN, L.G.; VILLADSEN, J.: Isothermal reaction calorimeters-Literature Review. *Chem. Eng. Soc.*, 1987, 42, S. 1153
- [9] REGENASS, W.: Thermoanalytische Methoden in der chemischen Verfahrensentwicklung. In: *Thermochimica Acta*, 1977, 20, S. 65-79
- [10] SCHMIDT, C.-U.; REICHERT, K.-H.: Polymerisationskalorimeter. In: *Chem.-Ing.-Tech.*, 1987, 59, S. 739-742
- [11] SCHLEGEL, M.: *Entwicklung eines Wärmeflußkalorimeters*. Braunschweig. Technische Universität, Diplomarbeit, 1994
- [12] CARLOFF, R.; PROSS, A.; REICHERT, K.-H.: Temperature oscillation calorimetry in stirred tank reactors. In: *Chem.-Eng.-Tech.*, 1994, 17, S. 406-413
- [13] PROSS, A.; TIETZE, A.; REICHERT, K.-H.: Temperaturschwingungskalorimetrie in Rührkesselreaktoren. In: *Chem.-Ing.-Tech.*, 1996, 68, S. 97-100
- [14] SHINSKEY, F. G.: *Process Control Systems*. 4. Aufl., New York: McGraw-Hill, 1996
- [15] STEPHANOPOULOS, G.: *Chemical process control*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1984
- [16] SCHMIDT, C.-U.: *Reaktionskalorimetrie und sichere Reaktionsführung von Polymerisationen*. Berlin, Technische Universität, Diss., 1987
- [17] POERSCH-PANKE, H.-G.: *Reaktionskalorimetrie und reaktionstechnische Fällungspolymerisation von Acrylsäure*. Berlin, Technische Universität, Diss., 1991

-
- [18] AVELA, A.; POERSCH-PANKE, H.-G, REICHERT, K.-H.: Ein Reaktionskalorimeter zur Untersuchung von Polymerisationen. In: *Chem.-Ing.-Tech.*, 1989, 61, S. 808-810
- [19] AVELA, A.; POERSCH-PANKE, H.-G, REICHERT, K.-H.: Reaktionskalorimetrische Untersuchungen der Fällungspolymerisation von Acrylsäure. In: *Chem.-Ing.-Tech.*, 1989, 61, S. 970-971
- [20] LAHTI, M.; ET AL: Polymerization calorimeter 01. In: *Thermochimica Acta*, 1995, 262, S. 13-31
- [21] LAHTI, M.; ET AL: Polymerization calorimeter 02. In: *Thermochimica Acta*, 1995, 262, S. 33-43
- [22] STROHRMANN, G.: *Meßtechnik im Chemiebetrieb*. 7., überarb. und erw. Aufl., München: Oldenbourg, 1995
- [23] LEMKE, A.: *Kalibrierung eines leistungskompensierten Reaktionskalorimeters*. Braunschweig, Technische Universität, Diplomarbeit, 1998
- [24] JACOBSEN, J. P.; HUGO, P.: Isotherme Meßmethode zur Bestimmung der chemischen Wärmeerzeugung von Flüssigphasereaktionen im Batch. In: *Chem.-Ing.-Techn.*, 1989, 61, S. 60-63
- [25] MEIER-SCHNEIDERS, M.; EIGENBERGER, G.: Biokalorimetrie: Methoden und Nutzungspotential. In: *BioTec*, 1993, 4, S. 6
- [26] MARISON, I.; LIU, J.-S.; AMPUERO, S.; VON STOCKAR, U.; SCHENKER, B.: Biological reaction calorimetry: Development of high sensitivity bio-calorimeters. In: *Thermochimica Acta*, 1998, 309, S. 157-173
- [27] SCHLEGEL, M.: *Entwicklung eines leistungskompensierten Reaktionskalorimeters mit Differentialkühlung*. Braunschweig, Technische Universität, Dissertation, 1997
- [28] LANDOLT, BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte aus der Physik, Chemie, Technik*. Bd. 2, 6. Aufl., 4. Teil: *Kalorimetrische Zustandsgrößen*, Berlin: Springer-Verlag, 1961
- [29] Deutscher Kalibrierdienst (DKD), Kalibrierstelle 6701
- [30] SCHLEGEL, M.: *Temperaturdifferenzmessungen mit einer Thermosäule und einem selektierten Pt-100-Paar im Vergleich*, Braunschweig, Interner Bericht, 1995
- [31] ZLOKARNIK, M.: *Mixing&Stirring*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. B2. 5.Aufl. Weinheim. VCH Verlag, 1990
- [32] MEYER, I.: *Verbesserung des dynamischen Verhaltens eines leistungskompensierten Reaktionskalorimeters durch Simulationsstudien*. Braunschweig, Technische Universität, Diplomarbeit, 1996
- [33] HORN, K.: *Möglichkeiten der Einflußnahme auf das Verweilzeitverhalten eines Rührkesselmantels*, Braunschweig, Interner Bericht 1996

-
- [34] OPPENHEIM, A.; SCHAFER, R.: *Zeitdiskrete Signalverarbeitung*. 2., neu übers. u. überarb. Aufl., München: Oldenbourg, 1995
- [35] ISERMANN, R.: *Digitale Regelsysteme - Grundlagen: Deterministische Regelungen*. Bd. 1, 2. überarb. u. erw. Aufl., Berlin: Springer Verlag, 1988
- [36] SEBORG, D.E., EDGAR, T.F., MELLICHAMP, D.A.: *Process dynamics and control*. New York: John Wiley & Sons, 1989
- [37] Signal Processing Toolbox User's Guide, The Math Works, Inc., 1997
- [38] PRATT, W.K.: *Digital Image Processing*. New York: John Wiley & Sons, 1978, S. 330-333
- [39] PRESSLER, G.: *Regelungstechnik*. 2., revidierte Aufl., Mannheim: Bibliographisches Institut, 1969
- [40] KASPERS, W., KÜFNER, H.-J.: *Steuern - Regeln - Automatisieren*. 4. Aufl. Braunschweig-Wiesbaden. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 1994
- [41] KASPERS, W., KÜFNER, H.-J.: *Messen - Steuern - Regeln*. 3. Aufl. Braunschweig-Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1984
- [42] DOUGHERTY, E.P.: *Temperature Control Principles for Process Engineers*. München: Hanser Verlag, 1993
- [43] VAUCK, W.R.A., MÜLLER, H.A.: *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. 7. Aufl., Weinheim: VCH-Verlag, 1988
- [44] ZLOKARNIK, M.: *Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering*. 1. Aufl., Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1991
- [45] ZLOKARNIK, M.: *Dimensional Analysis. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. B1. 5. Aufl., Weinheim: VCH-Verlag, 1990
- [46] ONKEN, U., BEHR, A.: *Chemische Prozeßkunde*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1996
- [47] PATANKAR, S.V.: *Numerical heat transfer and fluid flow*. New York: McGraw-Hill, 1980
- [48] Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 6., erw. Aufl., Düsseldorf: VDI-Verlag, 1991
- [49] LEWIN, T.; HILDEBRANDT, V.; REICHERT, K.-H.: Wärmeübergang während der Polymerisation in einem Rührkesselreaktor. In: *Chem.-Ing.-Tech.*, 1993, 65, S. 739-741
- [50] Matlab Version 5 User's Guide, The Math Works, Inc., 1997
- [51] CHOUDHURY, S.; UTIGER, L.: Wärmetransport in Rührkesseln: Scale-Up Methoden. In: *Chem.-Ing.-Tech.*, 1990, 62, S. 154
- [52] UHL, V.W.; GRAY, J.B.: *Mixing theory and practice*. 1st Edition, New York: Academic Press, 1966

-
- [53] KREYSZIG, E.: *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*. 7. Aufl., Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1979
- [54] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2. korr. Nachdruck d. 1. Aufl., Weinheim: VCH-Verlag, 1990
- [55] KORTÜM, G.; LACHMANN, H.: *Einführung in die chemische Thermodynamik*. 7. erg. u. neubearb. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie, 1981
- [56] HOLLEMANN, A.; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 91.-100., verb. u. stark erw. Aufl., Berlin: Verlag de Gruyter, 1985
- [57] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl., Weinheim: VCH-Verlag, 1960
- [58] BINNEWIES, M.: *Chemische Gleichgewichte: Grundlagen, Berechnungen, Tabellen*. 1. Aufl., Weinheim: VCH-Verlag, 1996
- [59] NEUMÜLLER, O.-A.: *Römpps Chemie-Lexikon*, Bd. 4, 9. erw. u. bearb. Aufl., Stuttgart: Franckh, 1991, S. 2978
- [60] SCHLEGEL, M.; LÖWE, A.: Reaction calorimeter with compensation heater and differential cooling. In: *Chem. Eng. Process.*, 1998, 37, S. 61

8 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Indizes:

<i>cal</i>	Kalibrierheizung
<i>comp</i>	Kompensationsheizung
<i>flow</i>	Fluß durch die Reaktorwand
<i>dos</i>	Dosierung
<i>j</i>	Mantel
<i>p</i>	Pumpe
<i>r</i>	Reaktor
<i>s</i>	stationär
<i>sec</i>	sekundäre Quellen
<i>st</i>	Rührer
<i>w</i>	Wand
<i>z</i>	Querschnittsebene
0	Zulauf, Start

Symbole:

a	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Temperaturleitzahl
α	$[\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}]$	Wärmeübergangskoeffizient
β	$[\text{K m}^2 \text{s}^{2/3} \text{W}^{-1}]$	Steigung des Wilson-Plots
C		Konstante
c		Meßwert, Regelgröße
c_p	$[\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Spezifische Wärmekapazität
\bar{c}_p	$[\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Mittlere spezifische Wärmekapazität
D	[m]	Rührkesseldurchmesser
d	[m]	Rührerdurchmesser
d_h	[m]	hydraulischer Durchmesser des Ringspaltes
d_i	[m]	Innendurchmesser des Außenrohres
d_a	[m]	Außendurchmesser des Innenrohres
DKD		Deutscher Kalibrierdienst
DMM		Digital Multimeter
δ	[m]	Wanddicke
δ_z	[m]	Zylinderspaltbreite
$\Delta_{68\beta}$	$[\text{K m}^2 \text{s}^{2/3} \text{W}^{-1}]$	Standardabweichung in der Steigung des Wilson-

		Plots
$\Delta_{68}\Phi$	$[\text{K m}^2 \text{ W}^{-1}]$	Standardabweichung in der Gerätekonstante des Wilson-Plots
F	$[\text{m}^2]$	Fläche
Φ	$[\text{K m}^2 \text{ W}^{-1}]$	Gerätekonstante des Wilson-Plots
$\Delta_r H$	$[\text{J mol}^{-1}]$	Reaktionsenthalpie
h	$[\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-2}]$	Wärmedurchgangskoeffizient
\bar{h}	$[\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-2}]$	mittlerer Wärmedurchgangskoeffizient
η	$[\text{Pa s}]$	Newtonsche, dynamische Viskosität
I	$[\text{A}]$	Stromstärke
IAE		Integrierter absoluter Fehler
IEC		International Electronical Comission
IEEE-	488.2	Bussystem nach Institute of Electrical and Electronics Engineering
k	$[\text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
KIK		Kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel
K_{PS}		Übertragungsbeiwert einer Regelstrecke
l	$[\text{m}]$	Länge des Wärmeüberträgers bzw. Füllhöhe des Reaktors
λ	$[\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-1}]$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
m	$[\text{kg}]$	Masse
m		Stellgröße
\dot{m}	$[\text{kg/s}]$	Massestrom
MSR		Messen-Steuern-Regeln
N	$[\text{s}^{-1}]$	Rührerdrehzahl
n_i	$[\text{mol}]$	Stoffmenge der i-ten Komponente
$\dot{n}_{i,0}$	$[\text{mol s}^{-1}]$	Stoffmengenstrom der Komponente i
ξ		Druckverlustbeiwert nach FILONENKO
ν	$[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$	Kinematische Viskosität
ν_{ij}	$[-]$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j
ω_{CMC}	$[\%]$	Massenanteil CMC
q	$[\text{W}]$	Wärmestrom, Wärmeproduktionsrate
q_r	$[\text{W}]$	Wärmeproduktionsrate der Reaktion
q_f	$[\text{W}]$	Wärmefluß

q_{accu}	[W]	pro Zeiteinheit akkumulierte Wärmemenge
q_{dos}	[W]	Wärme fluß durch Dosierung
q_{sec}	[W]	sekundäre Wärmeeffekte
q_j	[W]	Wärme fluß in den Kühlmantel
Q_{cal}	[J]	Heizenergie der Kalibrierheizung
Q_r	[J]	Experimentell ermittelte Heizenergie
R	[mol s ⁻¹ m ⁻³]	Volumenbezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit
r	[mol s ⁻¹ m ⁻³]	Reaktionsgeschwindigkeit
r		Sollwert
r		Korrelationskoeffizient
ρ	[kg m ⁻³]	Dichte
RI		Rohrleitungs- und Instrumente
S	[m ²]	Querschnittsfläche
S_{xx}		Leistung (Signalverarbeitung)
t	[s, min]	Zeit
T	[K, °C]	Temperatur
T_n	[s]	Nachstellzeit
T_r	[K]	Reaktorinnentemperatur
T_v	[s]	Vorhaltzeit
Δt_s	[s]	Abtastperiode
τ_D	[s]	Totzeit
τ_1	[s]	Zeitkonstante Regelstrecke 1.Ordnung
U	[V]	Spannung
u_j	[m/s]	charakteristische Strömungsgeschwindigkeit im Kühlmantel
u_{tg}	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit am tangentialen Einlaufstutzen
u_Z	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit im Zylinderspalt
V_r	[m ³]	Reaktionsvolumen
X_P		Proportionalbereich
x_r		registriertes Meßsignal
x_f		gefiltertes Meßsignal
x_w	[m]	Durchmesser Reaktorwand
x_w		Regelabweichung

z Störgröße

Dimensionslose Kennzahlen:

H Viskositätszahl

Ne Newton-Zahl

Nu Nusselt-Zahl

Pr Prandtl-Zahl

Re Reynolds-Zahl

Anhang A:

Wärmeübergang von der Glaswand auf das Kühlmedium

Die Berechnung der Reynoldszahl erfolgt unter Berücksichtigung der tangentialen Anordnung der Einlaufstutzen am Kühlmantel[48] :

$$Re = \frac{u_J \cdot d_J}{\nu} \quad (44)$$

Die charakteristische Strömungsgeschwindigkeit u_J im Kühlmantel wird als geometrisches Mittel aus der Strömungsgeschwindigkeit am tangentialen Einlaufstutzen u_{tg} und der Strömungsgeschwindigkeit u_Z im Zylinderspalt berechnet [48]:

$$u_J = \sqrt{u_{tg} \cdot u_Z} \quad (45)$$

Die weitere charakteristische Größe d_J wird aus der Zylinderspaltbreite δ erhalten:

$$d_J = \sqrt{\frac{8}{3} \cdot \delta} \quad (46)$$

Die Wärmeübertragung wird durch eine modifizierte Kennzahlbeziehung wiedergegeben,

$$Nu_{Rohr} = \frac{\frac{\xi}{8} \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12.7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \cdot \left[1 + \left(\frac{d_h}{l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (47)$$

die nach GNIELINSKI [48] für turbulente Rohrströmungen gültig ist. Hierbei stellt d_h den hydraulischen Durchmesser des Ringspalts dar, der aus der Differenz von Außendurchmesser des Innenrohres d_a und dem Innendurchmesser des Außenrohres d_i bzw. im Fall des Reaktionskessels aus den entsprechenden Durchmessern der Zylinder gebildet wird. Der Druckverlustbeiwert ξ ergibt sich nach FILONENKO [48].

$$\xi = (1.82 \cdot \lg Re - 1.64)^{-2} \quad (48)$$

Für die Wärmeübertragung bei turbulenter Strömung im konzentrischen Ringspalt wird die aus (Gl. 47) erhaltene Nusselt-Zahl nach PETUKHOV und ROIZEN [48] modifiziert,

$$Nu = Nu_{Rohr} \cdot 0.86 \cdot \left(\frac{d_a}{d_i} \right)^{0.16} \quad (49)$$

Nach Gl. (48) ergibt sich der Wärmeübergangskoeffizient α_j .

$$\alpha_j = Nu \cdot \frac{\lambda}{d_h} \quad (50)$$

Für die Temperatur von 42 °C ergibt sich ein mantelseitiger Wärmeübergangskoeffizient von 2391 W/m² K bei der Verwendung von Wasser als Wärmeträgermedium. Für den Temperaturbereich 30... 80 °C ergeben sich Werte für α_j von 2045 bis 3271 W/m² K.

Anhang B: Kennbuchstaben in RI-Fließbildern ^[22]

Kennbuchstabe	Gruppe 1: Meßgrößen		Gruppe 2: Verarbeitung als Folgebuchstabe
	als Erstbuchstabe	als Ergänzungsbuchstabe	
E	elektr. Größe	Verhältnis	Anzeige
F	Durchfluß		
I			
K	Zeit		
L	Stand		
P	Druck	Summe, Integral	Registrierung (s.u.) Schaltung
Q	Qualitätsgrößen		
R	Strahlungsgrößen		
S	Geschwindigkeit, Drehzahl, Frequenz		
T	Temperatur		
U	zusammengesetzte Größen		
V	Viskosität		
X	sonst. Größen		
Y	frei vereinbar		
Z			
+			Rechenfunktion Noteingriff oberer Grenzwert
-			unterer Grenzwert

Unter der Registrierung R versteht man die Ausgabe und Speicherung einer Meßgröße.

Anhang C:

Methoden zur Filterung zeitdiskret erfaßter Meßwerte

Folgen diskret erfaßter Meß- und Regelgrößen $xr(n)$ können durch einen Filter mit beweglichem Mittelwert nach (Gl. 35) bearbeitet werden [34, 37, 38]. Es wird eine geglättete Folge $xf(n)$ erhalten, wobei r die Ordnung des Filters darstellt.

$$xf(n) = \frac{xr(n-r) + xr(n-(r+1)) + \dots + xr(n) + xr(n+1) + \dots + xr(n+r)}{2r+1} \quad (51)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in seiner einfachen Anwendbarkeit. Allerdings nimmt mit steigender Filterordnung r die Dynamik von $xf(n)$ im Vergleich zu $xr(n)$ deutlich ab, was zu einer Signalverfälschung führen kann.

Ist eine direkte Approximation der (gewünschten) Übertragungsfunktion des zeitdiskreten Systems möglich, so kann das zu bearbeitende Signal durch einen FIR-Filter gefiltert werden. Die einfachste FIR-Filterentwurfsmethode wird als „Fenstermethode“ bezeichnet [34]. Beispielsweise wird bei der Verwendung eines Hanning-Fensters eine Kosinus-Funktion mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ angenommen:

$$xf(n) = 0.5 \cdot xr(n) \cdot [1 - \cos(\omega)] \quad (52)$$

Auch bei den "Fenster"-Filterverfahren besteht der Nachteil darin, daß die Dynamik des Signals durch Filterung abnimmt. Zudem ist eine Approximation der Übertragungsfunktion bei kalorimetrischen Messungen nicht einfach zu realisieren.

Eine universellere Filtermethode stellt die Filterung der Signale mit einem Tiefpaß-Filter dar [34, 37]. Dazu werden die Folgen in der Zeitdomäne $xr(t)$ durch eine Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne überführt. Es ergibt sich die Folge $Xr(f)$ nach (Gl. 37)

$$Xr(f) = \int_{-\infty}^{\infty} xr(t) e^{i\omega t} dt \quad (53)$$

Um den Durchlaßbereich dieses Filters zu bestimmen, wird ein Leistungsspektrum $S_{xx}(f)$ der Folge $xr(t)$ nach (Gl. 38) bestimmt.

$$S_{xx}(f) = |Xr(f)|^2 \quad (54)$$

Mit dem Tiefpaß-Filter können dann hohe Frequenzanteile, die ein Meßrauschen darstellen, herausgefiltert werden. Anschließend werden die gefilterten Signale wieder in die Zeitdomäne überführt:

$$xf(t) = \int_{-\infty}^{\infty} Xf(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (55)$$

Anhang D:

Charakterisierung von Regelstrecken [14, 15, 32, 35, 36, 39, 40, 41, 42]

Eine Regelstrecke mit Ausgleich nimmt bei einem Sprung in der Eingangsgröße y nach einer gewissen Zeit einen neuen stationären Wert in der Ausgangsgröße x ein. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges und das Verhältnis $\Delta x / \Delta y$ wird durch die Kapazität der Regelstrecke bestimmt. Daraus ergeben sich charakteristische Größen der Regelstrecke, zum einen die primäre Zeitkonstante τ_I und der statische Übergangswert K_{PS} .

Die Ordnung einer Regelstrecke wird durch die Anzahl der Speicherglieder bestimmt, die sich zwischen dem Meßort und dem Stellort in der Regelstrecke befinden. Speicherglieder sind hier beispielsweise alle Medien, in denen bzw. durch die ein Wärmetransport stattfindet, und in denen Wärme gespeichert werden kann (Reaktorwand, Wärmeträgermedien, Heizregister, Sensoren). Ein Speicherglied kann nur vernachlässigt werden, wenn seine charakterisierenden Zeitkonstanten (Totzeit τ_D und primäre Zeitkonstante τ_I) annähernd den Wert Null annehmen. Die Regelbarkeit einer Strecke wird u.a. durch ihre Ordnung bestimmt; eine Strecke 4. Ordnung gilt als noch regelbar, jedoch ist der regelungstechnische Aufwand hierzu bedeutend höher als zur Regelung einer Regelstrecke 1. Ordnung. Generell gilt, daß die Regelbarkeit einer Regelstrecke mit zunehmender Anzahl der Speicherglieder immer schwieriger wird[41].

Beispielsweise müssen für die der Temperierung einer Reaktionsmasse mittels eines durch einen Doppelmantel zirkulierenden Wärmeträgermediums die Wärmekapazitäten des Wärmeträgermediums, der Reaktorwand und der Reaktionsmasse inklusive aller Reaktoreinbauten als Speicherglieder berücksichtigt werden.

Die Totzeit τ_D ist die Zeit, die zwischen der Aufgabe eines Signals und der Antwort des Systems vergeht. Sie tritt bei Masse- und Energietransporten entlang einer speziellen Strecke durch Konvektion auf. Sie ergibt sich für das oben genannte Beispiel (Wärmeflußkalorimeter) hauptsächlich aus dem Massetransport des Wärmeträgermediums und aus dem Wärmetransport vom Wärmeträgermedium durch die Reaktorwand in das Reaktionsgemisch. Die Gesamtzeit τ_D ergibt sich aus der Summe der einzelnen Totzeiten und kann bis zu mehreren Minuten betragen.

Die Totzeit wird aus regelungstechnischer Sicht als das schwierigste dynamische Element in einem Regelkreis betrachtet [14]. Dieses begründet sich darin, daß ein Regelvorgang auf negativer Rückkopplung ("feedback control") beruht, was bedeutet, daß bei einer positiven Abweichung des Istwertes c vom Sollwert r ein negativer Regeleingriff durch den Regler erfolgt. Ein Prozeß, der eine Totzeit enthält, produziert jedoch keine unmittelbare Antwort auf den Regeleingriff, sondern eine um τ_D verzögerte Antwort. Dieses muß bei der Einstellung der Regelparameter berücksichtigt werden und führt insgesamt zu einer längeren Ausregelzeit[14]